

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro
hybridní elektrická vozidla.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

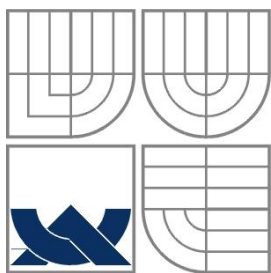
MASTER`S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. Pavel Klaner

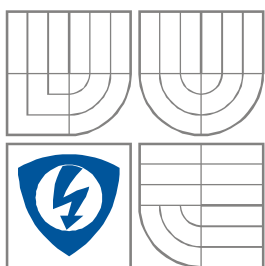
AUTHOR

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A
KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLGIÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla.

Effect of additives in lead-acid batteries for hybrid electric vehicles

Diplomová práce

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Klaner

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO, 2012

Licenční smlouva

poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan

Jméno a příjmení:	Bc. Pavel Klaner
Bytem:	Nerudova 822, Zlaté Hory 793 76
Narozen/a (datum a místo):	19. 10. 1985, Kadaň

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Technická 3058/10, 616 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc..
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

☐ disertační práce

☒ diplomová práce

☐ bakalářská práce

☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla

Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

☒ tištěné formě – počet exemplářů 2

☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy

- ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
- ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
- ☐ 10 let po uzavření této smlouvy

(z důvodu utajení v něm obsažených informací)

4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 20.5.2012

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá popisem problematiky olověných akumulátorů a jejich použitím v režimu hybridních elektrických vozidel.

Experiment je zaměřen na tvorbu elektrod pro zjištění vlivu pěti druhů aditiv záporné aktivní hmoty v režimu PSoC (Partial State of Charge). Ten simuluje podmínky nastávající v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV).

Abstract:

This thesis deals with issues of the issue lead-acid batteries and their application in mode of hybrid electric vehicle.

The experiment is focused on the production of electrodes to determine the effect five types of additives in negative active mass in PsoC(Partial State of Charge) mode. This simulates conditions occurring in the mode of hybrid electric vehicles (HEV).

Klíčová slova:

Olověný akumulátor, VRLA, HEV, předčasná ztráta kapacity, PCL, hybridní elektrické vozidlo, PSoC.

Keywords:

Lead-acid batteries, VRLA (Valve Regulated Lead Acid), PSoC (Partial State of Charge), PCL (premature capacity loss), hybrid electric vehicle, partial state of charge.

Bibliografická citace

KLANER, P. *Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 66 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vliv aditiv v olověných akumulátorech pro hybridní elektrická vozidla jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedeného diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne

Podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

Podpis autora

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor: Bc. Pavel Klaner

Název závěrečné práce: Vliv aditiv v olověných akumulátorů pro hybridní elektrická vozidla

Název závěrečné práce ENG: Effect of additives in lead-acid batteries for hybrid electric vehicles

Anotace závěrečné práce:

Předkládaná práce se zabývá popisem problematiky olověných akumulátorů a jejich použitím v režimu hybridních elektrických vozidel.

Experiment je zaměřen na tvorbu elektrod pro zjištění vlivu pěti druhů aditiv záporné aktivní hmoty v režimu PSoC (Partial State of Charge). Ten simuluje podmínky nastávající v režimu hybridních elektrických vozidel (HEV).

Anotace závěrečné práce ENG:

This thesis deals with issues of the issue lead-acid batteries and their application in mode of hybrid electric vehicle.

The experiment is focused on the production of electrodes to determine the effect five types of additives in negative active mass in PsoC(Partial State of Charge) mode. This simulates conditions occurring in the mode of hybrid electric vehicles (HEV).

Klíčová slova:

Olověný akumulátor, VRLA, HEV, předčasná ztráta kapacity, PCL, hybridní elektrické vozidlo, PSoC.

Klíčová slova ENG:

Lead-acid batteries, VRLA (Valve Regulated Lead Acid), PSoC (Partial State of Charge), PCL (premature capacity loss), hybrid electric vehicle, partial state of charge.

Typ závěrečné práce: diplomová

Datový formát elektronické verze: formát pdf

Jazyk závěrečné práce:	český
Přidělovaný titul:	Ing.
Vedoucí závěrečné práce:	doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..
Škola:	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta:	Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav:	Ústav elektrotechnologie
Studijní program:	Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika
Studijní obor:	Elektrotechnická výroba a management

Obsah

VLIV ADITIV V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA	14
1.1 VYUŽITÍ OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	15
1.1.1 HISTORIE HYBRIDNÍCH AUTOMOBILŮ.....	15
2 ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE PRO HEV	16
2.1 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU.....	16
2.2 CHARAKTERISTIKA ELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKŮ	17
2.2.1 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY	17
2.2.2 PALIVOVÉ ČLÁNKY	18
2.2.3 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY	19
2.3 SOUČÁSTI ELEKTROCHEMICKÝCH ZDROJŮ	20
2.3.1 ELEKTRODY	20
2.3.2 AKTIVNÍ HMOTA	20
2.3.3 ELEKTROLYT	21
2.3.4 SEPARÁTOR	21
2.4 POJMY A PARAMETRY Z OBLASTI AKUMULÁTORŮ.....	21
2.4.1 REŽIMY PROVOZU	22
3 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	23
3.1 KONSTRUKCE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	24
3.1.1 ELEKTROLYT	24
3.1.2 CHEMICKÉ REAKCE PROBÍHAJÍCÍ V OLOVĚNÉM AKUMULÁTORU	26
3.2 DRUHY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	28
3.2.1 HERMETICKY UZAVŘENÉ BEZÚDRŽBOVÉ OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	28
3.2.2 ZLEPŠENÉ VRLA BATERIE	29
3.3 KONSTRUKCE BEZÚDRŽBOVÝCH HERMETICKÝCH AKUMULÁTORŮ.....	29
3.3.1 KONSTRUKCE S DESKOVÝMI ELEKTRODAMI	29
3.3.2 KONSTRUKCE HERMETICKÉHO AKUMULÁTORU S DESKOVÝMI ELEKTRODAMI	30
3.4 VRLA AKUMULÁTORY	31
3.5 PARAMETRY URČUJÍCÍ ŽIVOTNOST OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ	33
3.5.1 ŽIVOTNOST AKUMULÁTORU	33
3.5.2 SAMOVYBÍJENÍ	34
3.5.3 VLIV OKOLNÍ TEPLoty NA KAPACITU AKUMULÁTORU.....	34
3.6 PŘEDČASNÁ ZTRÁTA KAPACITY	35
3.6.1 PCL-1	36
3.6.2 PCL-2	36
3.6.3 PCL-3	37
3.7 PSoC REŽIM.....	37
4 EXPERIMENT A PŘÍPRAVA NA MĚŘENÍ.....	39
4.1 METODIKA MĚŘENÍ	39
4.1.1 SLOŽKY VNITŘNÍHO ODPORU OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU	39
4.1.2 EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODY.....	40
4.2 VÝROBA EXPERIMENTÁLNÍCH ELEKTROD.....	41
4.2.1 VÝROBA ZÁPORNÉ EXPERIMENTÁLNÍ ELEKTRODY	41
4.2.2 VÝROBA Kladných ELEKTROD	42

4.2.3	PROCES PASTOVÁNÍ A NÁSLEDNÉ TVRDNUTÍ	43
4.2.4	SEPARÁTORY	44
4.2.5	ULOŽENÍ DO MĚŘICÍ NÁDOBY	44
4.3	MĚŘICÍ PRACOVÍŠTĚ	45
5	VLASTNÍ EXPERIMENT	46
5.1	FORMACE ČLÁNKŮ - PRŮBĚH A VYHODNOCENÍ	47
5.2	KONDICIOVACÍ CYKLY	49
5.3	NABÍJENÍ KONSTANTNÍM PROUDEM BEZ NAPĚŤOVÉHO OMEZOVÁNÍ	50
5.4	PSOC CYKLOVÁNÍ	54
5.4.1	1. PSOC CYKLUS	54
5.4.2	MĚŘENÍ TEPLoty POVRCHU ZÁPORNÉ AKTIVNÍ HMOTY	56
5.4.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ODPORU A ODPORU AKTIVNÍ HMOTY	57
5.4.4	2. PSOC CYKLUS	60
6	ZÁVĚR	63
	POUŽITÁ LITERATURA	65
	SEZNAM ZKRATEK	66

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1- Pohon hybridního automobilu Porsche</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 2- Hybridní automobil Porsche</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 3 - Směr proudu a) při vybíjení, b) při nabíjení</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 4 - Konstrukce olověného akumulátoru</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 5 - Vybíjecí charakteristiky akumulátoru</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 6 - Vybíjecí a nabíjecí křivka olověného akumulátoru</i>	<i>27</i>
<i>Obrázek 7 - Konstrukce olověného akumulátoru</i>	<i>30</i>
<i>Obrázek 8 - Termodynamicky přípustné reakce v olověném akumulátoru.</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 9 - Vliv teploty na kapacitu akumulátoru</i>	<i>35</i>
<i>Obrázek 10 - Předčasná ztráta kapacity, stavy PCL</i>	<i>36</i>
<i>Obrázek 11 - Provoz akumulátoru v PSoC režimu</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 12 - Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 13 - Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žebířů</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 14 - Výroba experimentální elektrody vlevo uchycení prutů</i>	<i>41</i>

<i>Obrázek 15 - Ukázka forem pro zalití elektrod</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 16 - Hotová elektroda</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 17 - a) Připojení přívodních vodičů b) Ukázka napastované kladné elektrody.....</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 18 - Pastování na podložce</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 19 - Napastovaná elektroda</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 20 - Příklad separátoru ze skelných vláken</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 21 - Uložení do měřicí nádoby.....</i>	<i>44</i>
<i>Obrázek 22 - Ukázka automatizovaného měřicího pracoviště.....</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 23 - Průběh formace elektrod</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 24 - Měření kapacity během doformování</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 25 - Napětí při nabíjení bez proudového omezování</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 26 - Potenciál při nabíjení bez proudového omezování, zaplavený stav</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 27 - Potenciál při nabíjení bez napěťového omezování, hermetizovaný stav.....</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 28 - Potenciál při nabíjení bez napěťového omezování, po 1. PSoC běhu</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 29 - 1. PSoC běh, napětí měřená na konci nabíjení v závislosti na počtu cyklů.....</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 30 - 1. PSoC běh, napětí měřená na konci vybíjení v závislosti na počtu cyklů</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 31 - 1.PSoC běh, teplota povrchu záporné elektrody v závislosti na počtu cyklů</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 32 - Závislost odporu R_k na počtu cyklů.....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 33 - Závislost odporu R_m na počtu cyklů.....</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 34 - 2. PSoC běh, napětí měřená na konci nabíjení v závislosti na počtu cyklů.....</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 35 - 2. PSoC běh, napětí měřená na konci vybíjení v závislosti na počtu cyklů</i>	<i>61</i>

VLIV ADITIV V OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORECH PRO HYBRIDNÍ ELEKTRICKÁ VOZIDLA

Vzhledem k neustálému vývoji ve světě průmyslové techniky a především automobilismu, který se v poslední době projevuje jako tažná síla pro všechna průmyslová odvětví, je elektrotechnický průmysl bezesporu nejdynamičtěji rozvíjející se oblastí.

Elektrická energie je v současné době pro lidstvo nepostradatelná a vzhledem k neustálému tlaku na ohled vůči životnímu prostředí se elektrická energie dostává do mnoha odvětví, kde v nedávné době figurovala pouze z malé části.

Přesto, že elektrická energie je stále v mnoha případech neekologická, prochází výroba neustálým vývojem a v dnešní době již existují způsoby, jak vyrobit energii tak, aby životní prostředí trpělo co možná nejméně. Potřeba vývoje prakticky použitelných silničních elektrických vozidel je v posledních letech stále naléhavější, neboť v mnoha velkých městských aglomeracích již dnes překračují hodnoty koncentrací škodlivin jejich maximální bezpečné hodnoty. Navíc jsou pocítovány obavy v souvislosti se škodlivými efekty trvalého masivního vypouštění oxidu uhličitého do atmosféry.

Automobilový průmysl je tedy hlavním důvodem výzkumu a zdokonalování akumulátoru. Ať už jde o stále větší vybavování automobilů elektrickými systémy a následným zvětšováním kapacit akumulátorů nebo hledání alternativních pohonů pro vozidla. To přináší nutnost zdokonalování technologií a rozvoje výzkumu v této oblasti. Zejména v oblasti olověných akumulátorů pro elektrická a hybridní vozidla. Důvodem jsou stále se zmenšující zásoby nerostných surovin, které nutí lidstvo k zavedení nových technologií v dopravě. I zde olověný akumulátor pro své parametry nepochybně nalezne místo pro další využití.

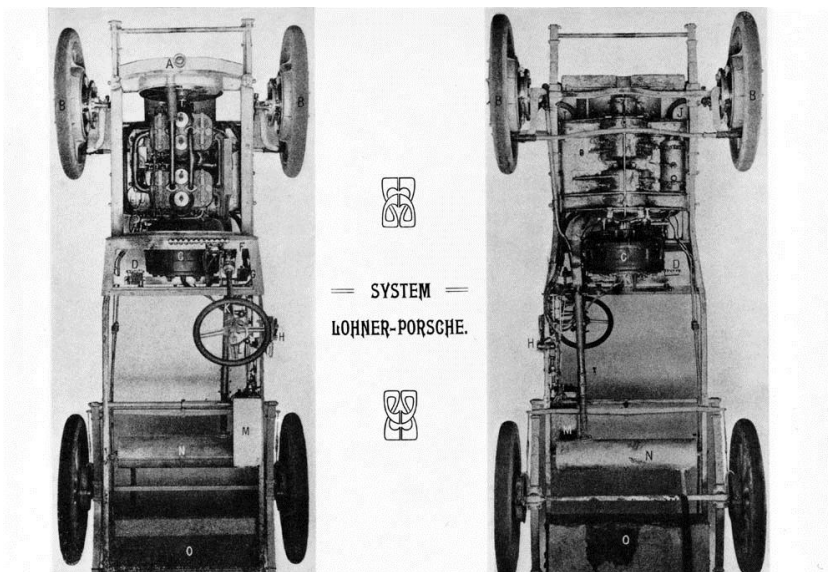
Proto se i tato práce bude zabývat především výzkumem a technologií olověných článků a vlivem aditiv na jejich provoz.

1.1 Využití olověných akumulátorů

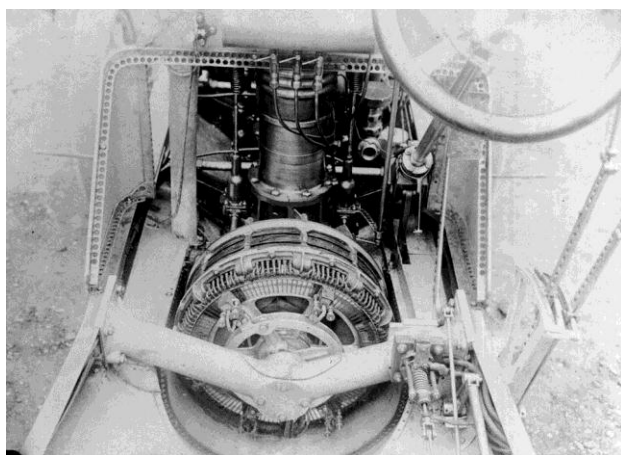
1.1.1 Historie hybridních automobilů

Porsche postavil hybrid už před 110 lety

V době, kdy automobilový průmysl jako na běžícím pásu prezentuje alternativní koncepce hybridního pohonu nebo vozy čistě na elektrický pohon, nejsou tyto koncepce v žádném případě ničím novým. Ferdinand Porsche je technicky realizoval už před více než 118 lety, jak prozrazuje systém Lohner Porsche z roku 1900. Jde v podstatě o první tzv. bezemisní vozidlo světa, jak jsou v dnešní době tyto automobily označovány.



Obrázek 1- Hybridní automobil Porsche [1]



Obrázek 2- Pohon hybridního automobilu

Porsche [1]

Olověný akumulátor o 44 článcích a napětí 80 V umožnil provoz asi tři hodiny. Maximální rychlost se udávala u vozu s hmotností 980 kg zhruba mezi 45 až 58 km/h. S nástupem spalovacího motoru se ukázala tato konstrukce jako slepá kolej. Dnes se

Vůz, poháněný čtyřmi elektromotory umístěnými v nábojích kol, vyvinul a postavil mladý inženýr Ferdinand Porsche pro vídeňského továrníka na kočáry Ludwiga Lohnera. Elektrická voiturette Lohner Porsche, představená v roce 1900, měla podvozek i karosérii ze dřeva. Každý z elektromotorů (výkon 3 k, krátkodobě 7k) byl integrovaný do nábojů předních kol.

aktuálně uvažuje o znovuoživení této konstrukce. Motory umístěné v nábojích kol jsou zkoušeny, jako jedno z možných řešení pro budoucnost. Každý velký výrobce tlačí vývoj hybridů neustále vpřed a na elektromotor tak připadá stále více úkolů.

Patent motorů v nábojích kol přihlásil Ferdinand Porsche už v roce 1896, tedy před 118 lety a chtěl tak Lohnerovi ukázat, že poté co byly v průmyslu plynové motory a parní stroje všeobecně nahrazeny elektromotory, lze elektromotory úspěšně uplatnit i na silnici.

Jejich opodstatnění se mělo prokázat i v silničním provozu. Porsche vyvíjel i nadále své elektromobily a brzy se objevil dokonce závodní Lohner Porsche se čtyřmi elektromotory v nábojích kol a tudíž s pohonem všech kol. Konstruktor si nakonec nenechal vzít radost z toho, aby otestoval své konstrukce při samotných závodech a zvítězil na Semmeringu v roce 1900. Záhy se však ukázalo, že vysoká hmotnost motorů a akumulátorů brání dalšímu většímu rozvoji. V prvním voze Lohner Porsche byla hmotnost olověných akumulátorů 1800 kg. Poté, co viděl slabinu své konstrukce v bateriích, vyvinul Ferdinand Porsche první hybridní automobil.

V prvním modelu byla použita konstrukce jen s elektromotory. U druhého návrhu nechal Porsche na svém voze zvaném Semper Vivus pracovat dva spalovací motory Daimler jako generátory. Ty zásobovaly baterie během jízdy elektrickou energií.

Přes všechny tyto pokusy trvalo téměř jedno století, než technicky vývoj umožnil použití elektromotoru také k něčemu jinému, než třeba jen k ovládání oken, pohonu skládání střechy nebo elektrickému nastavení sedadel. [1]

2 ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE PRO HEV

2.1 Elektrochemické zdroje proudu

Elektrochemické zdroje proudu se používají jako samostatné zdroje energie v nejrůznějších oblastech, v dopravě, v radioelektronických aparaturách atd. Pro různé specifické oblasti použití se tyto zdroje liší svou velikostí a povahou.

Elektrochemické zdroje dělíme do tří základních skupin:

- primární články
- sekundární články
- palivové články

Ve všech případech na ně lze nahlížet jako na zařízení sloužící k přeměně chemické energie na energii elektrickou. Tato přeměna může být spontánní nebo řízená. Během funkce zdroje dochází k chemické oxidačně redukční reakci (transport elektronů vnějším obvodem z jednoho materiálu do druhého a dále k pohybu iontů ve vnitřním prostředí zdroje), jejíž energie se uvolňuje v podobě elektrického proudu.

Základním prvkem každého elektrochemického zdroje je článek. Ten poskytuje napětí v rozmezí od 0,5 do 4 V. Pro získání jiného napětí se články dle potřeby sériově nebo paralelně spojují v baterii. Každý článek se skládá z elektrod, elektrolytu a separátoru. [7] [8]

2.2 Charakteristika elektrochemických článků

2.2.1 Primární články

Uvnitř primárního článku probíhají oxidačně redukční reakce, kterými se v tomto případě postupně a nevratně snižuje elektrická energie. Opětovné nabití je velmi omezené, až nemožné a jsou tedy používány jednorázově.

Dělení primárních článků

Suché články – Většina těchto článků má válcový nebo knoflíkový tvar. Anoda bývá nejčastěji zinková, dále se používá hořčík nebo kadmium. Katody se u suchých článků většinou vyrábějí z oxidu manganičitého MnO_2 nebo oxidu rtuťnatého HgO za použití různých aditiv. Použitý elektrolyt je zahuštěn a má konzistenci pasty nebo gelu.

Články na bázi lithia - Lithiový článek je konstruován tak, že anodu tvoří kovové lithium, elektrolyt lithiová sůl rozpuštěná v organickém rozpouštědle a oxid manganičitý tvoří katodu. Tento typ baterií je rozšířen nejvíce. Další typy lithiových článků se liší podle uspořádání

vnitřní konstrukce na články s rozpustnou katodou, články s tuhým elektrolytem a rezervní články [8].

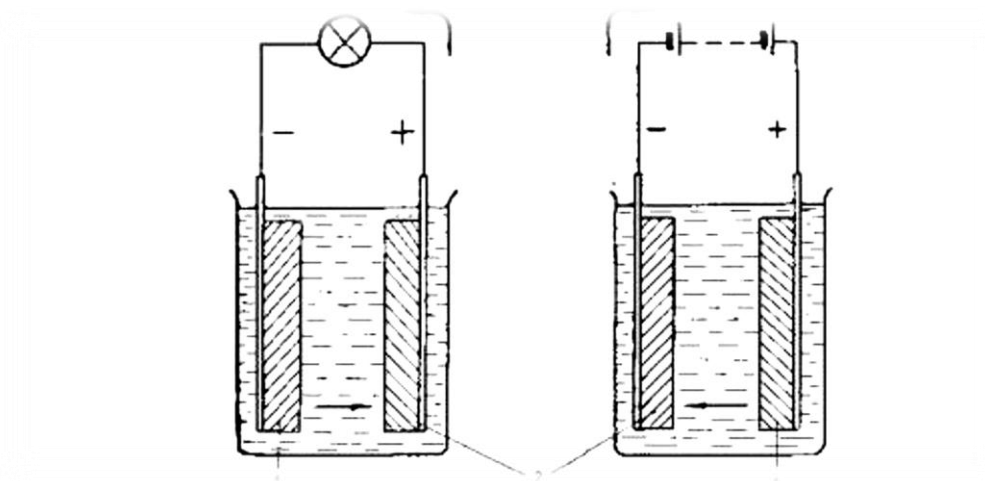
Články tepelné - Baterie tvořené těmito články mají obvykle válcové uspořádání. Elektrochemický systém tepelné baterie se skládá z anody vyrobené obvykle z alkalického kovu, z elektrolytu a inertní katody [2]. Napětí článku se pohybuje od 1,6 do 3,3 V v závislosti na použitých materiálech. Elektrolytem je anorganická sůl, která se stává vodivou až po roztavení teplem z pyrotechnického zdroje (např. směs železného prášku a perchloratu draselného). Mezi výhody tepelných článků patří nulové samovybíjení, minimální potřeba údržby, dlouhá skladovatelnost a bezchybná činnost v širokém rozsahu teplot (-54 °C – 74 °C). Nevýhodou je naopak vysoká povrchová teplota a nelineární napěťová charakteristika [8].

2.2.2 Palivové články

Dalším typem přímého měniče chemické energie v elektrickou je tzv. palivový článek. Z hlediska energetické efektivity ochrany životního prostředí a využití alternativních zdrojů energie se jedná o velmi perspektivní technologii. Palivové články pracují v kontinuálním režimu díky plynulé dodávce paliva k anodě a okysličovadla ke katodě. Obecně se palivové články dělí podle pracovní teploty, pracovního tlaku, složení a skupenství reagujících materiálů, případně elektrolytu. Elektrolytem mohou být například hydroxidy KOH, NaOH, kyselina sírová H_2SO_4 nebo kyselý elektrolyt v pevné fázi (iontoměničové membrány) [8]. Soubor dvou elektrod a elektrolytu je nazýván palivovou celou, palivovým článkem obvykle označujeme soubor palivových cel. Palivové články jsou obvykle sestaveny z palivových cel v bipolárním uspořádání s ohledem na požadované výstupní parametry článku (především napětí a výkon) [9].

2.2.3 Sekundární články

Sekundární články se mohou na rozdíl od primárních článků znovu nabít elektrickým proudem z vnějšího okruhu procházejícím v opačném směru, než je tomu při vybíjení (Obrázek 3). Tato elektrická energie se v článku akumuluje ve formě energie chemické. Funguje na základě vratné chemické reakce mezi elektrolytem a povrchem kladné a záporné elektrody. Jedná se v podstatě o regeneraci původních reaktantů z reakčních produktů. Počet nabíjecích cyklů během života akumulátoru se liší podle jednotlivých typů, v praxi to bývají stovky až tisíce cyklů. Nahromaděnou energii jsou schopny vrátit s účinností vyšší než 99 %.



Obrázek 3 - Směr proudu a) při vybíjení, b) při nabíjení (1 - katoda, 2 - anoda)
převzato z [7]

Napětí jednoho článku je, podle typu akumulátoru, běžně 1,2 až 2 V. Pro dosažení většího napětí se z nich sestavují akumulátorové baterie. Podle elektrolytu použitého v sekundárním článku se akumulátory dělí:

- akumulátory kyselé (olověný akumulátor)
- alkalické (Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-MH, Ag-Zn)
- akumulátory s nevodnými, tuhými nebo roztavenými elektrolyty

V posledních letech nabývá na významu (zejména v mobilních přístrojích) článek lithium-iontový (polymerový) s elektrolytem z vodivé soli a rozpouštědla, který nepatří ani mezi kyselé ani alkalické články [10].

2.3 Součásti elektrochemických zdrojů

2.3.1 Elektrody

Elektrody mohou být, dle typu zdroje, trubkového tvaru, kovové desky nebo mřížky pokryté aktivní hmotou - aktivními látkami (reaktanty), které se přímo účastní v proudové reakci. Elektroda, na níž se uvolňují elektrony, je nazývána anoda. Probíhá na ní oxidace aktivních látek a prochází jí proud z vnějšího obvodu do elektrolytu. Redukce probíhá na druhé elektrodě – katodě. Důležitou částí elektrody je sběrač proudu, tzv. kolektor.

2.3.2 Aktivní hmota

Kromě hlavní složky (reaktantů) obsahuje aktivní hmota elektrod řadu přísad, které značně mění jejich vlastnosti. V mnoha případech se jedná o hmotu pórovité struktury, připravenou z práškových složek. Suroviny pro přípravu aktivní hmoty nesmí obsahovat cizí látky ovlivňující její vlastnosti. Získávají se mletím v různých typech mlýnů, vylučováním z roztoku nebo dalšími metodami. Je důležité přesné dávkování přísad a dbá se na dokonalé smíšení směsi, neboť to má značný vliv na konečnou strukturu aktivní hmoty a na distribuci proudu v ní.

Přísady v aktivní hmotě:

- **Vodivé přísady** – Jemně zrnitý grafit, saze, chemicky stálé kovy. Přidávají se z důvodů elektronové vodivosti a velkého přechodového odporu mezi zrny u nekovových reaktantů. Tyto přísady vytvářejí vodivou kostru pro přenos proudu.
- **Pojiva** – Vysokomolekulární organické sloučeniny, např. polyvinylalkohol. Zajišťují mechanickou pevnost a zabraňují drobení elektrody.
- **Hydrofobizační a hydrofilizační přísady** – Polyetylen (zvyšuje hydrofobní vlastnosti), sulfaktanty (látky zlepšující smáčení v případě, že základní složky aktivní vrstvy nejsou dostatečně hydrofilní).
- **Ostatní přísady** – Látky ovlivňující proudotvornou reakci, mechanické vlastnosti.

Technologie přípravy, jednotlivé složky a jejich podíly v aktivní hmotě jsou tajemstvím každého z výrobců produkujícího kvalitní elektrochemické zdroje. [7]

2.3.3 Elektrolyt

Elektrolytem se označuje kapalina, gel nebo tuhá fáze s iontovou vodivostí, tvořící vnitřní prostředí článku a sloužící k transportu iontů mezi oběma elektrodami [7][8].

Jako elektrolyty lze použít:

- vodné roztoky kyselin, zásad nebo solí
- nevodné roztoky připravené rozpouštěním soli v organických nebo anorganických rozpouštědlech
- roztavené soli
- tuhé sloučeniny

2.3.4 Separátor

Jedná se obvykle o pórovitou membránu zavedenou mezi elektrody. Mechanicky a elektricky odděluje elektrody a zabraňuje tím vnitřním nahodilým zkratům v důsledku kontaktu obou elektrod. Často se používají vícevrstvé separátory z různých materiálů, z nichž každý má specifickou funkci.

2.4 Pojmy a parametry z oblasti akumulátorů

- **Kapacita (ampérhodinová)** – udává schopnost dodat za určitou dobu určité množství elektrické energie. Udává se v ampérhodinách (Ah) nebo častěji v miliampérhodinách (mAh). Akumulátor o kapacitě 1 Ah je teoreticky schopen dodávat proud 1 ampér po dobu jedné hodiny. Ampérhodinová kapacita se tedy vypočte:

$$C = I \cdot t \quad [Ah] \quad (1)$$

kde I je vybíjecí proud a t vybíjecí doba.

- **Jmenovitá kapacita** – se vztahuje k výrobci předepsanému způsobu nabíjení a vybíjení. Protože jmenovitá kapacita značně závisí na době vybíjení, bývá doba

vybíjení označovaná jako index v hodinách u značky náboje. Např. C20 značí náboj akumulátoru v Ah při době vybíjení 20 hodin. [11] [12] [13]

- **Impedance, vnitřní odpor** – určuje míru schopnosti akumulátoru dávat větší nebo menší vybíjecí proud. Ideální akumulátor by měl mít nulový vnitřní odpor a byl by schopen dodat téměř jakýkoliv proud bez poklesu napětí na svorkách. Vnitřní odpor akumulátoru se v průběhu vybíjení na rozdíl od vnitřního odporu primárního suchého článku mění méně.
- **Jmenovité napětí akumulátoru** – pro NiCd a NiMH akumulátory je to 1,35 V, u Li-ion 3,6 – 3,7 V, pro olověné 2 V na článek. V provozu se toto napětí mění v rozmezí 0,8–1,5 V u NiCd a NiMH a asi 1,7–2,3 V u olověných.

2.4.1 Režimy provozu

Na rozdíl od primárních článků, je provoz sekundárního článku „zatížen“ procesem nabíjení, který závisí především na vlastnostech akumulátoru a silně ovlivňuje jeho životnost.

Existují tři režimy provozu akumulátorů:

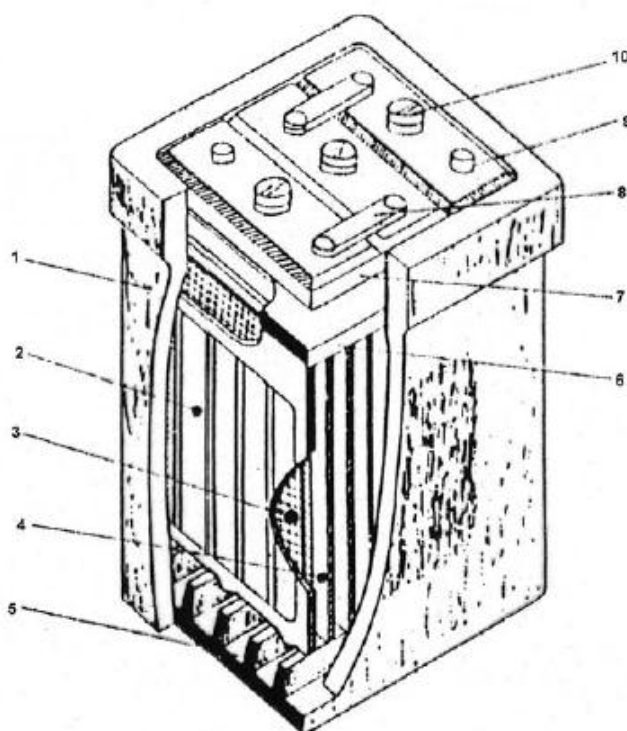
Střídavý režim - při provozu se pravidelně střídá nabíjení a vybíjení baterie. Používají se optimální režimy nabíjení. Pokud akumulátorem napájená aparatura musí pracovat nepřetržitě, používá se druhá baterie na výměnu a první se mezitím nabíjí. Tento režim je typický například pro trakční baterie.

Vyrovnávací režim – v tomto případě je akumulátor paralelně spojen s jiným zdrojem proudu. Při zvýšení zátěže se akumulátor částečně vybije a při poklesu zátěže se hned dobíjí. Používá se především tam, kde výkon generátoru není dostatečný k uspokojení náhle se vyskytujících extrémních potřeb energie. Tento způsob provozu je charakteristický pro automobilové startovací baterie

Pohotovostní režim – akumulátory provozovány v pohotovostním režimu jsou stále udržovány ve stavu okamžité zálohy a připojují se k zátěži pouze v havarijních situacích (přerušeni dodávky elektrické energie z hlavního zdroje – elektrická síť, generátor). [7]

3 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY

Olověný akumulátor je dnes nejpoužívanějším sekundárním zdrojem. Velmi rozšířené použití těchto akumulátorů se vysvětluje jejich přijatelnou cenou, spolehlivostí a dobrým výkonem. První olověný akumulátor zhotovil r. 1859 francouzský badatel Gaston Planté. Velmi zjednodušeně lze říci, že olověný akumulátor tvoří olověné desky (elektrody), ponořené do zředěné kyseliny sírové. Jeden článek akumulátoru je tvořen právě dvěma deskami. Články se řadí do série a vytváří akumulátorovou baterii.



Obrázek 4 - Konstrukce olověného akumulátoru

1 - nádoba, 2 - záporná elektroda, 3 - separátor,

3.1 Konstrukce olověných akumulátorů

Téměř všechny typy olověných akumulátorů mají samostatné nádoby (viz. Obrázek 4). Konstrukční materiály použité při výrobě akumulátorů musí být odolné proti dlouhodobému účinku kyseliny sírové. Jedním z mála takových materiálů je olovo, a proto jsou všechny kovové části vedoucí proud vyrobeny z olova nebo olověných slitin. Nerezová ocel se použít nedá, protože i stopy železa v roztoku způsobují otravu záporné elektrody.

Elektrodová sestava je umístěna v nádobě z izolačního materiálu. Krajní elektrody jsou vždy záporné. V každé elektrodové skupině jsou desky přivařeny k můstkům článků, opatřených proudovými vývody. Separátory jsou umístěny mezi kladnými a zápornými deskami. Vespod se desky opírají o speciální hranoly vyčnívající ze dna nádoby, tím se vytváří kalový prostor, kde se shromažďují aktivní hmoty spadlé z elektrod. Ve velkých staničních akumulátorech jsou desky zavěšeny na příchýtkách nádoby. Vzdálenost mezi horními hranami desek a víkem je minimálně 20 mm, aby se mohly kompenzovat změny hladiny elektrolytu a oddělit kapičky elektrolytu při silném plynování na konci nabíjení. Víko má dva otvory pro proudové vývody a ventilační zátku, která umožňuje únik plynů během samovybíjení a malém přebíjení a při tom zabraňuje vylití elektrolytu při nevelkých náklonech. Otvorem pro ventilační zátku se také přidává elektrolyt, určuje se jeho hladina a koncentrace a unikají jím plyny při značném přebíjení. Jednotlivé články jsou spojeny olověnými spojkami.

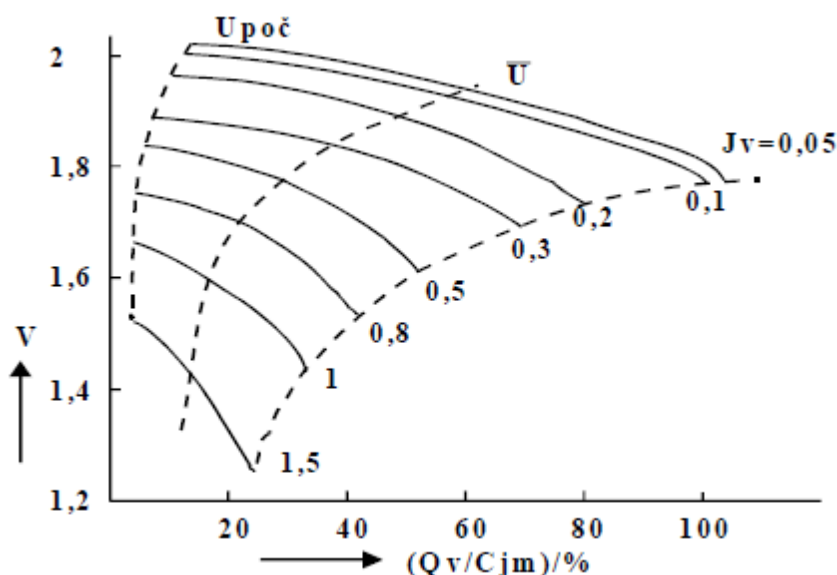
3.1.1 Elektrolyt

V olověných akumulátorech se jako elektrolyt používají roztoky dostatečně čisté kyseliny sírové. V nabitém stavu obsahuje roztok 28 % až 40 % kyseliny sírové, což je hustota asi $1,26 \text{ g/cm}^3$. Při vyšší výchozí koncentraci může mít elektrolyt menší objem, tj.lepší se měrné parametry. Navíc se tím sníží nebezpečí zamrzání elektrolytu na konci vybíjení při nízkých teplotách. Nadměrné zvýšení koncentrace kyseliny je však nepřipustné, protože zvětší pasivaci elektrod, samovybíjení a sulfataci a tím sníží životnost akumulátoru v cyklech. Kapacita akumulátoru závisí na hustotě kyseliny. Při změně hustoty o $0,01 \text{ g/cm}^3$ se změní kapacita akumulátoru o více než 3 %. Z toho vyplývá, že pokud nepečujeme o správnou hustotu kyseliny, např. doléváme-li pouze destilovanou vodu do akumulátoru, který má praskliny a zbavujeme se tak kyseliny, urychlujeme jeho zničení.

Z vlastností elektrolytu vychází i mrazuvzdornost olověného akumulátoru. Plně nabitý akumulátor se správnou hustotou elektrolytu nezmrzne ani při teplotách $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Vybitý

akumulátor může zmrznout i při teplotě těsně pod bodem mrazu. Zmrzne-li akumulátor, dojde nejčastěji k mechanickému poškození vlivem většího objemu ledu, k poškození elektrod atd.

Typické vybíjecí křivky startovacích akumulátorů jsou zachyceny na obrázku 5. Zvýší-li se vybíjecí proud, značně se sníží kapacita a tudíž měrná energie.



Obrázek 5 - Vybíjecí charakteristiky akumulátoru [12]

Na samém začátku vybíjení není napětí příliš stálé. Proto se za výchozí napětí považuje napětí po odebrání malé části kapacity, např. 10 %. Konečné vybíjecí napětí je nižší zhruba o 0,2 V než napětí výchozí a činí 1,75 V až 1,8 V při malých proudech a 1,2 V až 1,5 V při velkých proudech.

Kapacita akumulátoru závisí na teplotě. Pro $I_N = 0,1$ A a teploty nad 0°C způsobí pokles teploty o 1°C pokles kapacity o 0,6 % až 0,7 %. Při nízkých teplotách a zejména při velkých proudech je pokles kapacity ještě prudší.

Je-li akumulátor nabíjen konstantním proudem, vzrůstá napětí z 2,3 V až 2,4 V na zhruba 2,7 V poté, co by měl být už nabitý; přitom začíná plynování. Silné plynování poškozuje aktivní plochu desek tak, že během plynování má být nabíjecí proud $I_N < 0,05$ A. Často se akumulátory nabíjejí tak, že se proud mění po skocích. Zprvu je velký, aby se nabíjecí čas snížil, až po dosažení napětí 2,4 V se použijí malé proudy, aby se dokončilo nabíjení elektrod.

Olověné akumulátory se mohou nabíjet i konstantním napětím. V tomto případě je nabíjecí proud na začátku velký a postupně klesá. Při $U_N = 2,5$ V je k úplnému nabití akumulátoru zapotřebí 16 až 20 hodin. Někdy se používají proudové omezovače na snížení

počátečního velkého proudu. Pracuje-li akumulátor ve vyrovnávacím režimu, kdy se vybíjí jen částečně, nabíjecí napětí se může snížit na 2,2 V, aby se zmenšilo plynování při přebíjení. [12]

3.1.2 Chemické reakce probíhající v olověném akumulátoru

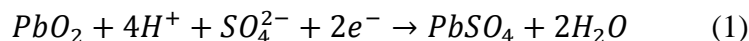
Základní vybíjecí reakce olověného akumulátoru jsou:

Při zaplaveném stavu

Olověný akumulátor v nabitém stavu je tvořen kladnou elektrodou z porézního materiálu oxidu olovičitého (PbO_2) a zápornou elektrodou z houbovitého olova. Jako elektrolyt je použit roztok kyseliny sírové.

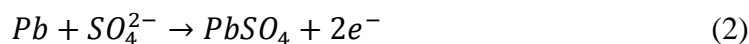
Základní vybíjecí reakce jsou následující:

Kladná elektroda



Proudotvornou reakcí kladné elektrody je redukce oxidu olovičitého, přičemž vzniká síran olovnatý a voda. Nabíjecí reakce probíhá v opačném směru. Ke konci nabíjení dochází k vylučování kyslíku.

Záporná elektroda:



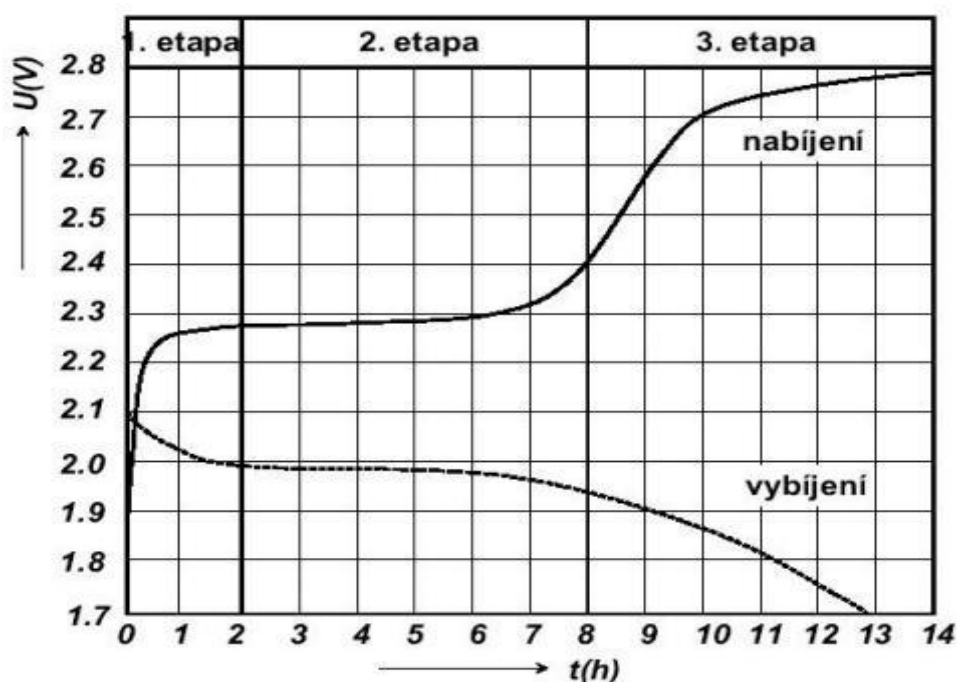
Na záporné elektrodě oxiduje při vybíjení olovo na dvojmocný iont. Ten se v prostředí kyseliny sírové vyloučí jako nerozpustný síran olovnatý. [10] Nabíjení probíhá jako děj opačný. Přitom pomalu narůstá potenciál elektrody směrem k zápornějším hodnotám, dokud nedojde k překročení vylučovacího potenciálu vodíku.

Při nabíjení se tvoří H_2SO_4 , na kladné elektrodě PbO_2 a na záporné Pb [3]. U vybíjení je proces opačný. Elektrolyt řídne (H_2SO_4 se spotřebovává) a ve vybitém stavu je na kladné

elektrodě červenohnědý a na záporné elektrodě tmavošedý síran olovnatý (PbSO_4). Jeho měrná vodivost je vzhledem k vodivosti olova a oxidu olovičitého velmi malá, dokonce menší než 10^{-8} Scm^{-1} . Značný význam pro funkci elektrod má jejich pórovitá struktura umožňující průnik H_2SO_4 do objemu elektrod. Porezita nabitých elektrod může být až 50 % a střední průměr pórů je u kladných elektrod 1 až 2 μm a u záporných elektrod 10 μm . Během vybíjení porezita značně klesá, protože měrný objem síranu olovnatého je větší než měrný objem olova a oxidu olovičitého.

Typickým efektem je silné zředování elektrolytu během vybíjení, protože kyselina sírová se spotřebovává a tvoří se voda. V nabitých akumulátorových člancích je koncentrace H_2SO_4 28 % až 40 % (podle typu akumulátoru). Čím menší je objem elektrolytu v porovnání s množstvím aktivních elektrodových materiálů, tím větší je pokles koncentrace při vybíjení. Ke konci vybíjení se koncentrace pohybuje mezi 12 % až 24 %. Podle toho je bezproudové napětí nabitého akumulátoru 2,06 V až 2,15 V a napětí téměř vybitého akumulátoru 1,95 V až 2,03 V.

Pro daný akumulátor je pokles koncentrace kyseliny přímo úměrný prošlému náboji. Proto je měření koncentrace nebo hustoty elektrolytu vhodnou a přesnou metodou stanovení stupně nabití akumulátoru, což je výhodou olověného akumulátoru ve srovnání s jinými. Během vybíjení se objem elektrolytu zmenšuje zhruba o 1 ml na každou ampérhodinu.[3] [10]



Obrázek 6 - Vybíjecí a nabíjecí křivka olověného akumulátoru [10]

Křivka napětí při nabíjení probíhá třemi pásmy. První pásmo po připojení nabíjecího proudu je charakterizováno zvětšováním napětí v souvislosti s tvorbou kyseliny v pórech olověných desek. Jde o oblast mezi napětím 1,75 V až 2,2 V. Hustota elektrolytu se při tom zvětšuje z $0,95 \text{ g/cm}^3$ na $1,15 \text{ g/cm}^3$. Druhé pásmo přeměny síranu olovnatého je ohraničeno napětím 2,2 V až 2,45 V. Hustota kyseliny se zvětší až na $1,25 \text{ g/cm}^3$. Zvětší-li se napětí článku při nabíjení až na 2,45 V, začne se kromě síranu rozkládat i voda na vodík a kyslík, akumulátor začne plynovat. Rozloží-li se všechno síran, zvětší se napětí článku na 2,7 V až 2,8 V. Od tohoto okamžiku se přiváděná energie spotřebovává jen k rozkladu vody, akumulátor začne intenzivně plynovat a jeho napětí se již nezvětšuje. Vnitřní odpor olověného akumulátoru je velmi malý, v řádu $0,001 \Omega$. Závisí na hustotě a teplotě elektrolytu. Při nabíjení se vnitřní odpor akumulátoru zmenšuje, při vybíjení se zvětšuje. Vybitý akumulátor má asi dvakrát větší vnitřní odpor oproti akumulátoru nabitému. [10]

Při snižování teploty se zvětšuje vnitřní odpor akumulátoru asi o $0,4 \% / 1^\circ\text{C}$. Kapacita akumulátoru je přímo úměrná ploše elektrod nebo, přesněji řečeno, množství činné hmoty, která se účastní vratné chemické přeměny. Protože kapacita akumulátoru závisí i na velikosti vybíjecího proudu, udává každý výrobce zaručenou minimální kapacitu akumulátoru při určitém proudu, což většinou bývá proud velikosti $1/10$ kapacity akumulátoru v ampérech po dobu 10 hodin. [10]

3.2 Druhy olověných akumulátorů

3.2.1 Hermeticky uzavřené bezúdržbové olověné akumulátory

Hermeticky uzavřené akumulátory jsou výsledkem dlouholetého vývoje v oblasti akumulátorů pro záložní napájení. Díky trvalé snaze o co nejmenší požadavky na údržbu akumulátorů tohoto typu, jsou nyní hermeticky uzavřené akumulátory zcela bez požadavků na údržbu během celé doby životnosti. Využitím nejnovějších poznatků elektrochemie bylo dosaženo vynikajících poměrů kapacita/hmotnost spolu s možností využívat akumulátory jak v zálohovacím, tak i v cyklickém režimu.

3.2.2 Zlepšené VRLA baterie

Jedná se o baterie pro hybridní vozidla, které využívají částečného stavu nabití proto, aby mohly efektivně přijímat energii z vozidla.

Hlavní technické odlišnosti těchto baterií jsou:

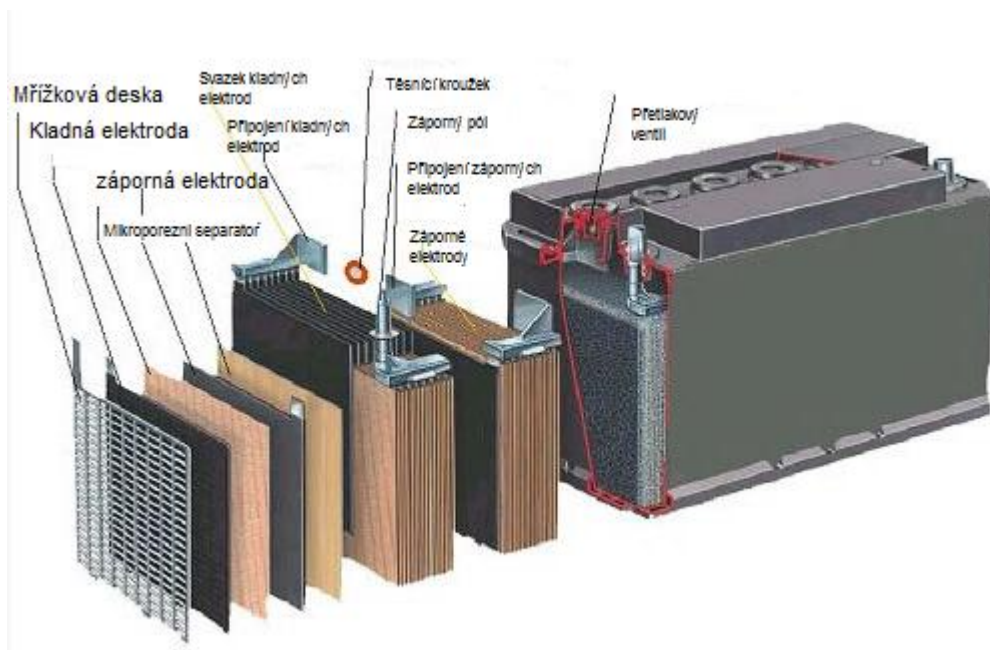
Kladné elektrody - Pro snížení možných poškození aktivních materiálů je použita pasta, která má vyšší hustotu, než je hustota past používaných v konvenčních bateriích určených pro cyklování. Objevují se v ní nové přísady, které dovolují použití vysokých vybíjecích proudů.

Záporné elektrody – Používají se většinou aktivní materiály s vysokou hustotou a množstvím přidaného uhlíku, aby se předešlo procesu sulfatace. Jelikož automobilové aplikace požadují odolnost vůči vysokým teplotám, přísada uhlíku má zároveň zlepšovat činnost reakčních míst na záporných elektrodách, a tím i nabíjení při brzdění apod. [3].

3.3 Konstrukce bezúdržbových hermetických akumulátorů

3.3.1 Konstrukce s deskovými elektrodami

Nejdůležitější pro kvalitu akumulátorů je konstrukce elektrod. Výrobci těchto typů akumulátorů používají vesměs velmi pokrokovou konstrukci. Základem je bezantimonový olovo-vápníkový kompozit. Malé množství použitého vápníku je zárukou vysoké pevnosti elektrod a jejich odolnosti proti korozi. V nabitém stavu je na záporné elektrodě vrstva čistého olova, na kladné pak vrstva PbO_2 . Obě elektrody jsou porézní, tak bylo dosaženo maximálního povrchu elektrod. Separátory některých hermetických akumulátorů jsou současně také absorbérem elektrolytu. Používá se sklotextil, který má velkou odolnost proti vlivům tepla a oxidace. Výborně váže elektrolyt a má vynikající iontovou vodivost. Elektrolytem je samozřejmě kyselina sírová. Někteří výrobci používají gelový elektrolyt, který nevyžaduje separátory v klasickém slova smyslu.



Obrázek 7 - Konstrukce olověného akumulátoru

3.3.2 Konstrukce hermetického akumulátoru s deskovými elektrodami

Obal je zpravidla proveden z plastu ABS, který je vysoce odolný i proti požáru. Akumulátory jsou konstruovány jako hermetické, za normálních okolností tedy nemůže dojít k úniku elektrolytu ani plynů. Pokud dojde za provozu akumulátoru ke značnému přebíjení, může kvůli zvýšenému vyvíjení plynu vzrůst tlak v akumulátoru. Z bezpečnostních důvodů jsou tedy akumulátory vybaveny ventily na každém článku. Při přetlaku 15 kPa až 40 kPa se ventil otevře a vypustí přebytečné plyny. Ventily jsou jednocestné, vzduch z okolí se nemůže dostat do akumulátoru, kde by kyslík reakcí s elektrodami způsobil vnitřní vybíjení. Vývody akumulátoru jsou podle typů různé, konektorové nebo šroubovací, vyrobené z pocínovaného plechu.

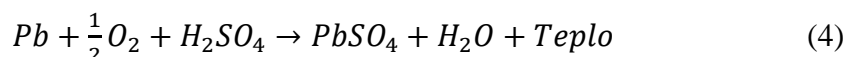
K dosažení bezúdržbovosti akumulátorů je nutné zvládnout rekombinaci plynů vyvíjených při přebíjení akumulátoru. To je zajištěno tzv. kyslíkovým cyklem. Jeho podstata je velmi jednoduchá. Akumulátory jsou navrženy tak, že jejich záporná elektroda má větší kapacitu než kladná. Během dobíjení akumulátoru je potom kladná elektroda nabita dříve než záporná. Potom začíná vyvíjení kyslíku. Kyslík však reaguje s olovem na záporné elektrodě, a tak zabrání vyvíjení vodíku. Voda obsažená v elektrolytu se tak nerozkládá a jeho množství se proto nemění. Pokud je rychlost vyvíjení kyslíku větší než absorpční schopnosti záporné elektrody, jsou přebytečné plyny vypuštěny bezpečnostním přetlakovým ventilem.

3.4 VRLA akumulátory

VRLA jsou bezúdržbové akumulátory vybavené ventilem navrženým k podpoře rekombinace kyslíku na záporné elektrodě z důvodu minimalizace úbytku vody v akumulátoru. Kyslík, který se vyvíjí v posledních stádiích nabíjení a při přebíjení na kladné elektrodě:

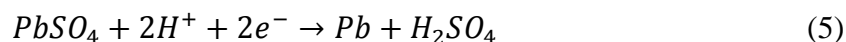


se dostává přes volné póry v separátoru k záporné elektrodě, kde je redukován na vodu:



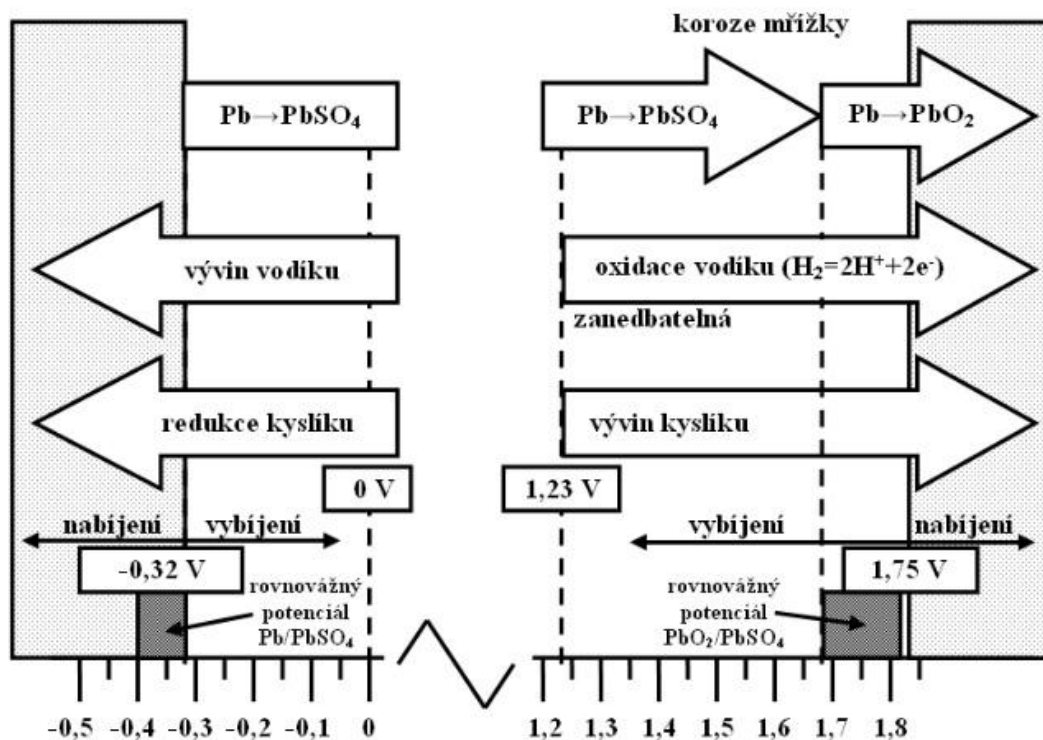
Kyslík vybíjí zápornou elektrodu a depolarizuje její potenciál k méně záporným hodnotám, na kterých je vývoj vodíku velmi malý a zanedbatelný proti zaplavenému stavu.

Vzhledem k tomu, že jsou elektrody průběžně nabíjeny, síran olovnatý je okamžitě redukován na olovo:



Chemická rovnováha článku se znovu obnoví. Elektrická energie vložená do článku během nabíjení je tak přeměněna na teplo. Když pak kyslíkový cyklus pracuje s příliš velkou efektivitou, vytváří se příliš velké množství tepla a nabíjení záporné elektrody se stává obtížné. Nastupuje progresivní sulfatace záporné elektrody. Funkce kyslíkového cyklu je závislá na mikrostruktuře separátoru a na aplikovaném nabíjecím průběhu. [14]

V současné době jsou dva způsoby umožňující přestup kyslíku z kladné elektrody na zápornou. V prvním případě je elektrolyt nasáknut v separátoru ze skelných vláken, ve druhém je elektrolyt imobilizován ve formě gelu. Při prvním zaplavení článku kyselinou sírovou se článek chová jako konvenční zaplavený akumulátor a kyslíkový cyklus neprobíhá, protože transport kyslíku ve vodném roztoku je přibližně o čtyři řády pomalejší než transport kyslíku ve volných prostorách separátoru. V posledních stádiích nabíjení se začne vyvíjet nejdříve kyslík na kladné elektrodě a později vodík na elektrodě záporné. V případě dostatečného přetlaku uvnitř článku oba plyny unikají do okolního prostředí atmosféry přes přetlakový ventil. Úbytek vody tímto vytvoří volné póry v separátoru a umožní nastartování kyslíkového cyklu. Množství plynů vytvářených v článku poté klesá k velmi malým hodnotám.

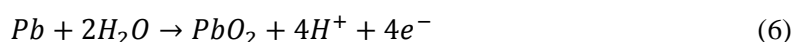


Obrázek 8 - Termodynamicky přípustné reakce v olověném akumulátoru za normálních rozsahů potenciálů. Rovnovážné potenciály (-0,32 V a 1,75 V) záporné a kladné elektrody odpovídají hustotě kyseliny sírové 1,23g/cm³ a rovnovážnému napětí 2,07 V (převzato z [3]).

Na obrázku jsou graficky znázorněny hlavní elektrochemické reakce, které mohou na základě termodynamiky jednotlivých reakcí nastat v olověném akumulátoru. [3]

Kromě dvou základních reakcí probíhajících při vybíjení, popřípadě nabíjení, existují další čtyři sekundární reakce, které se mohou při vzrůstu potenciálů významně prosazovat.

1. Vývoj kyslíku na kladné elektrodě, který je umožněn při potenciálu vyšším než 1,23 V, ale stává se významným, až pokud se blíží rovnovážnému napětí kladné elektrody (1,75 V proti standardní elektrodě).
2. Olovo, které tvoří mřížku obou elektrod je stabilní jen pod rovnovážným potenciálem záporné elektrody. Při vyšších napětích se mění na síran olovnatý nebo oxid olovičitý.



Na záporné mřížce může docházet k odstraňování korozních produktů a na kladné může být korozní rychlost extrémně pomalá díky ochranné pasivační vrstvě PbO₂ na povrchu kovu. Tato vrstva také brání oxidaci vodíku na kladné elektrodě. [15]

3. Vývoj vodíku na záporné elektrodě je termodynamicky podmíněn potenciálem nižším než 0 V a probíhá velmi pomalu, dokud potenciál nevzroste k rovnovážnému potenciálu záporné elektrody.



4. Redukce kyslíku na záporné elektrodě je možná při napětí pod 1,23 V. V průběhu nabíjení z plně vybitého článku se dodávaný proud spotřebovává nejprve pouze nabíjecími reakcemi a nevyvíjí se žádný plyn. To trvá do doby, než přijme článek asi 60 % odebrané kapacity. V dalších stádiích nabíjecího procesu potenciály elektrod vzrůstají a kromě nabíjecích reakcí se začínají uplatňovat i „plynovací” reakce. [3] [16]

V zaplaveném článku je kyslík a vodík produkován ve stechiometrických poměrech na rozdíl od VRLA, kde se potenciál záporné elektrody díky kyslíkovému cyklu posouvá k méně záporným hodnotám.

Hlavní reakce při přebíjení jsou vývoj kyslíku na kladné elektrodě a redukce kyslíku na záporné. Rovnováha mezi proudem spotřebovaným žádoucími nabíjecími reakcemi a sekundárními plynovacími reakcemi ve VRLA akumulátorech je kompletní funkcí uspořádání článku, provozních podmínek a nabíjecího režimu.

Nabíjení akumulátoru, který pracuje v režimu cyklování s hlubokým vybíjením, je komplikovanější, protože relativní kinetika několika soupeřících reakcí se mění s tím, jak akumulátor postupně dosahuje plného nabití. V některých případech může být nabíjecí proud neustále spotřebováván prostřednictvím vnitřního kyslíkového cyklu tak, že záporná elektroda nikdy nedosáhne stavu plného nabití. [3]

3.5 Parametry určující životnost olověných akumulátorů

3.5.1 Životnost akumulátoru

Životnost akumulátoru lze rozdělit do dvou oblastí. Je to maximální doba skladování akumulátoru a následně životnost za provozu.

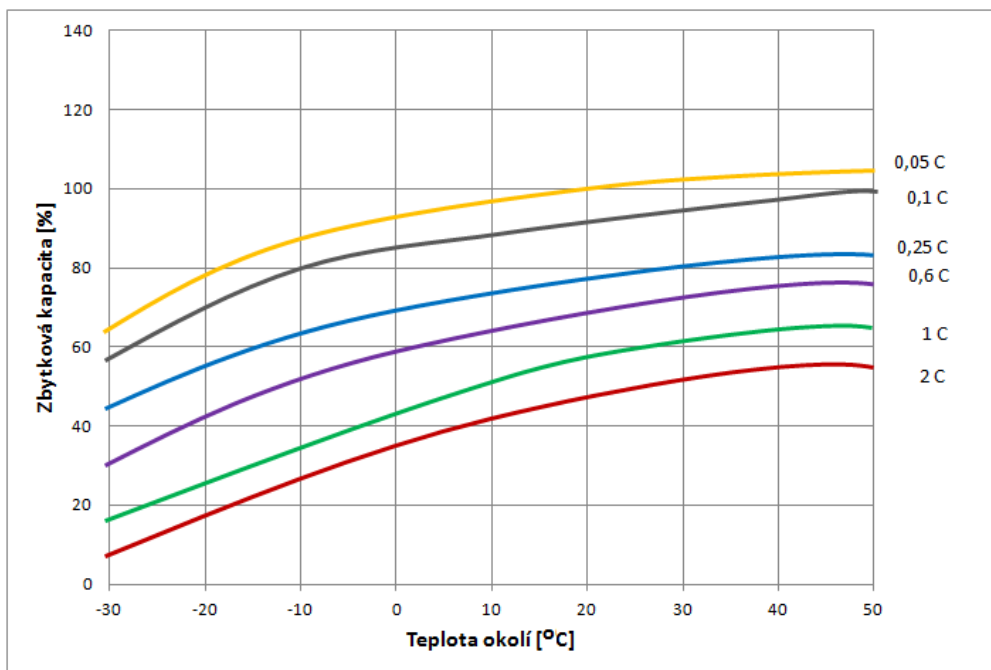
- a) Pokud jde o dobu skladování, je závislá zejména na teplotě okolí. Doba skladování je definována jako doba, za kterou vlivem samovybíjení poklesne kapacita na cca 60 %. Pro teplotu okolí 20 °C je tato doba 1 rok.
- b) Životnost akumulátoru za provozu je závislá zejména na způsobu jeho použití. Je tedy různá pro akumulátor v cyklickém provozu, kde se definuje počtem cyklů nabití vybití a pro akumulátor použitý pro zálohování napájení. V tomto režimu se životnost akumulátoru definuje jako doba, po které při trvalém dobíjení poklesne kapacita akumulátoru na 80 % jmenovité hodnoty. Tato doba je samozřejmě závislá na četnosti a hloubce vybíjení, dobíjecím napětí a na teplotě okolí.

3.5.2 Samovybíjení

Elektrody olověných akumulátorů jsou termodynamicky nestálé a v podstatě mohou reagovat s vodným roztokem za uvolňování vodíku na záporné elektrodě a kyslíku na kladné elektrodě. Kromě toho může oxid olovičitý reagovat chemicky s olověnou mřížkou. Samovybíjení je však během skladování čerstvě vyrobeného nabitého akumulátoru prakticky zanedbatelné a činí 2 % až 3 % ztráty kapacity za měsíc. Samovybíjení roste se zvyšující se koncentrací H_2SO_4 a s rostoucí teplotou. Rychle stoupá s cyklováním akumulátoru. Je to způsobeno rozpouštěním antimonu při korozi mřížky kladné elektrody. Antimon se vylučuje na aktivní hmotě záporné elektrody, usnadňuje vývin vodíku a podporuje tak korozi olova. V praxi se samovybíjením akumulátorů s mřížkami, jež obsahují velké množství antimonu, ztrácí až 30 % kapacity za měsíc. Mimo to ke konci nabíjení se zvyšuje vývin vodíku, tj. kapacita akumulátoru klesá. Kromě toho samovybíjení podporují i četné látky v elektrolytu, např. stopy solí železa. [10]

3.5.3 Vliv okolní teploty na kapacitu akumulátoru

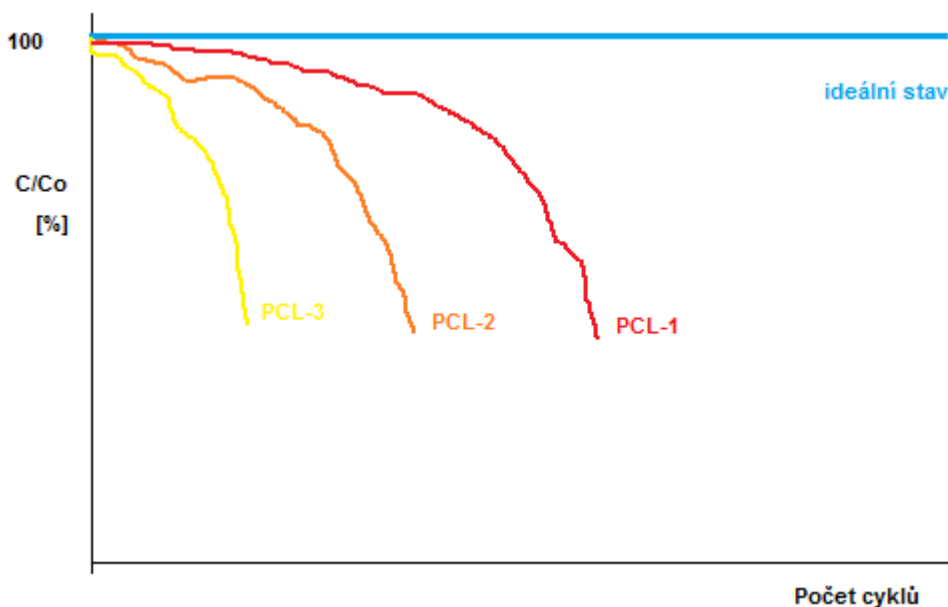
Jak již bylo uvedeno, kapacita akumulátoru je závislá na vybíjecím proudu a také na teplotě okolí. Rozsah pracovních teplot bezúdržbových akumulátorů je neobyčejně široký. Kapacita poněkud stoupá se zvyšující se teplotou a klesá se snižující se teplotou okolí. S teplotou sice mírně roste kapacita akumulátoru, ale také klesá životnost. Lze říci, že životnost akumulátoru klesá na polovinu pro každých 10 °C až 15 °C nad referenčních 20 °C až 25 °C. Toto je velmi důležité při návrhu umístění akumulátorů. Křivka životnosti akumulátorů v závislosti na teplotě okolí je zachycena na obrázku 9.



Obrázek 9 - Vliv teploty na kapacitu akumulátoru

3.6 Předčasná ztráta kapacity

Je způsobená jedním nebo více degradačními mechanismy u VRLA akumulátorů (především při hlubokém cyklování, když jsou akumulátory vytěžovány ke 100 % DOD), tím je způsobena velmi krátká životnost. Pro tento jev se vžil název předčasná ztráta kapacity se zkratkou PCL.



Obrázek 10 - Předčasná ztráta kapacity, stavy PCL

3.6.1 PCL-1

Při prvních pokusech u VRLA akumulátorů byla provedena hluboká cyklování se 100 % DOD. To končilo katastrofálním nezdarem. Docházelo ke ztrátě kapacity již po několika málo cyklech nabití a vybití. Ztráta kapacity byla spjata s tvorbou vysoko ohmové vrstvy na rozhraní aktivní hmoty a povrchu žebra kladné elektrody. Selhání mohlo být spojeno se změnami ve složení nově používaných bezantimonových slitin VRLA akumulátoru. Tento způsob degradace akumulátoru se začal označovat jako PCL-1. [17]

3.6.2 PCL-2

Po vyřešení problému s PCL-1 dosahovaly akumulátory VRLA cyklované 100 % DOD vytěžováním životnosti několika stovek cyklů. Zjistily se však nové degradační mechanismy, které limitovaly životnost. VRLA se stále nepřibližovaly ani na 50 % svým zaplaveným předchůdcům. Problém byl úzce spjat s kladnou aktivní hmotou (PAM). Během vybíjení totiž PAM podstupuje velké zvětšení objemu jako důsledek konverze PbO_2 na PbSO_4 a i když jsou tyto objemové změny vratné, celkový

důsledek procesů probíhajících při hlubokém cyklování je progresivní rozpínání a ztráta soudržnosti kladné aktivní hmoty. Stejně jako u zaplaveného akumulátoru může být tento problém vyřešen aplikací přtlaku ve směru kolmém na rovinu elektrod. To přináší u VRLA horší výsledky, jelikož jsou separátory ze skelných vláken, které plní funkci rezervoáru elektrolytu, jsou stlačitelné a mohou absorbovat většinu z aplikovaného přtlaku.

3.6.3 PCL-3

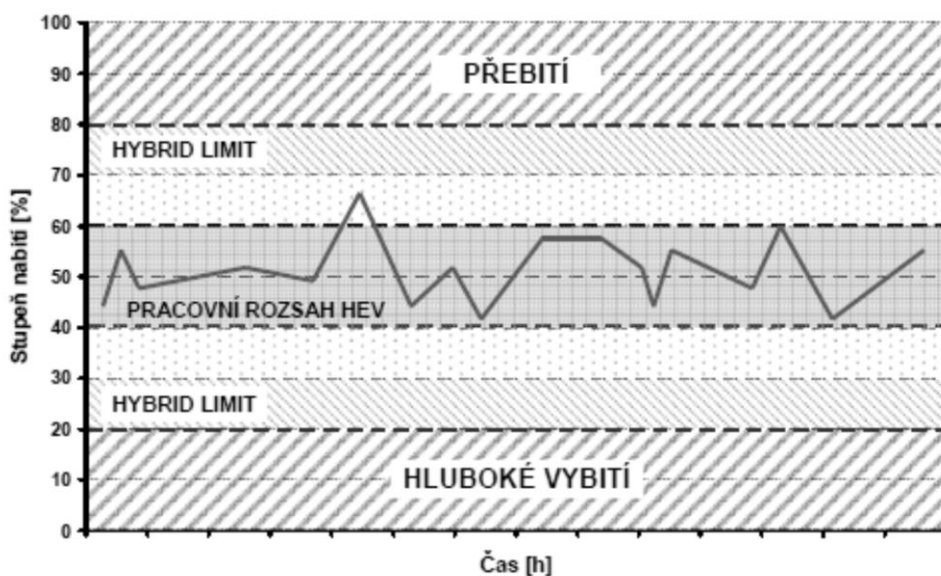
Po testech VRLA akumulátorů pracujících v režimu pro hybridní elektrická vozidla (HEV) se zjistil další degradační účinek, který se stal určujícím pro životnost VRLA akumulátoru. V akumulátorech, ve kterých byl efekt PCL-2 překonán a životnost se při 100% DOD přiblížila 1000 cyklů, se v režimu částečného nabití s velkým proudovým zatížením (HRPSoC) objevil prudký pokles kapacity. To je dáváno do souvislosti s progresivní sulfatací záporných elektrod. Ta narůstá zejména směrem ke spodním částem elektrod. Jelikož po celou dobu HRPSoC režimu akumulátor nedosáhne plného stavu nabití, neexistuje možnost, jak vzniklé sulfáty odstranit. U HRPSoC tento jev může nastat již krátce po začátku životnosti. Tyto procesy mohou být urychlovány v případě, když příliš mnoho kyslíku, který se při nabíjení vyvíjí na kladné elektrodě a přechází na elektrodu zápornou směrem ke kladnějším hodnotám a tudíž nedochází k úplnému nabití záporné elektrody. Nabíjecí schopnost záporné elektrody je tedy vysoká do té doby, dokud není téměř nabita. HRPSoC režim by tedy měl být pro zápornou elektrodu příznivý. Přesto při vyšších rychlostech nabíjení, které se používají při HRPSoC, je nabíjecí účinnost snížena. [18] [19]

3.7 PSoC režim

PSoC je určen následujícími stavy:

- 1) nabíjení
- 2) stání
- 3) vybíjení
- 4) stání

Režim cyklování simuluje stavy elektromotoru v hybridních vozidlech. Akcelerace vozidla odpovídá stavu vybíjení, brždění je shodné se stavem nabíjení a provoz na alternativní pohon (spalovací motor) je reprezentován stavem stání. V nabitém stavu se schopnost přijímání náboje oloveným akumulátorem rapidně snižuje. Aby akumulátory pro hybridní vozidla byly schopny přijímat elektrický náboj při vysokých rychlostech nabíjení, musí pracovat právě v režimu částečného nabití, tedy PSoC. Tento akumulátor pracuje ve stavu nabití 40 % – 60 % své celkové kapacity (viz. Obrázek 11). Dlouhodobé působení režimu PSoC způsobuje vznik nových mechanismů poruch (teplotní nestabilita, degradace kyslíkového cyklu), které je potřeba odstranit. Tyto poruchy vznikají v souvislosti s nevratnou sulfatací především záporné elektrody. Problémy se odstraňují použitím speciálních aditiv aktivní hmoty. [10] [26]



Obrázek 11 - Provoz akumulátoru v PSoC režimu

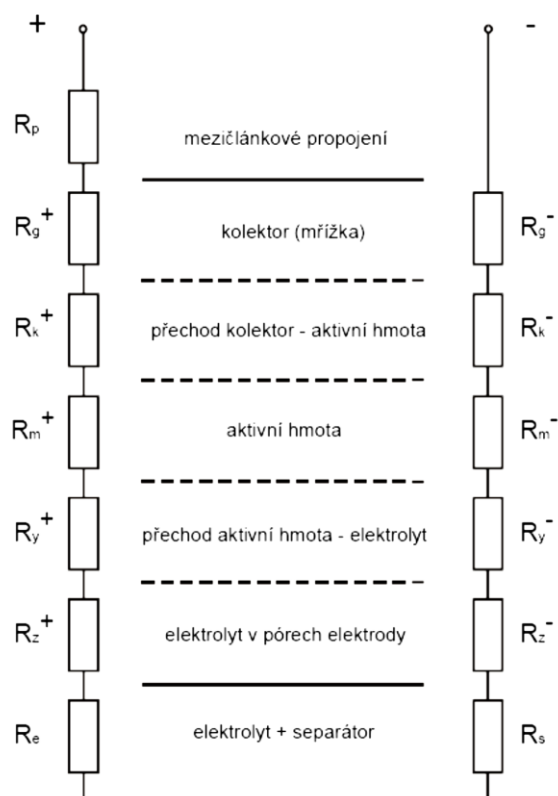
4 EXPERIMENT A PŘÍPRAVA NA MĚŘENÍ

4.1 Metodika měření

4.1.1 Složky vnitřního odporu olověného akumulátoru

Vnitřní odpor olověného akumulátoru je součtem jeho jednotlivých dílčích složek:

1. Odpor vývodů, pólů, spojek a můstků – tj. odpor mezičlánekového propojení
2. Odpor elektrod – tj. mřížek, aktivních hmot, korozní vrstvy mezi mřížkou a aktivní hmotou a elektrolytu v pórech aktivní hmoty
3. Odpor elektrolytu v mezielektrodovém prostoru a separátorech
4. Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem

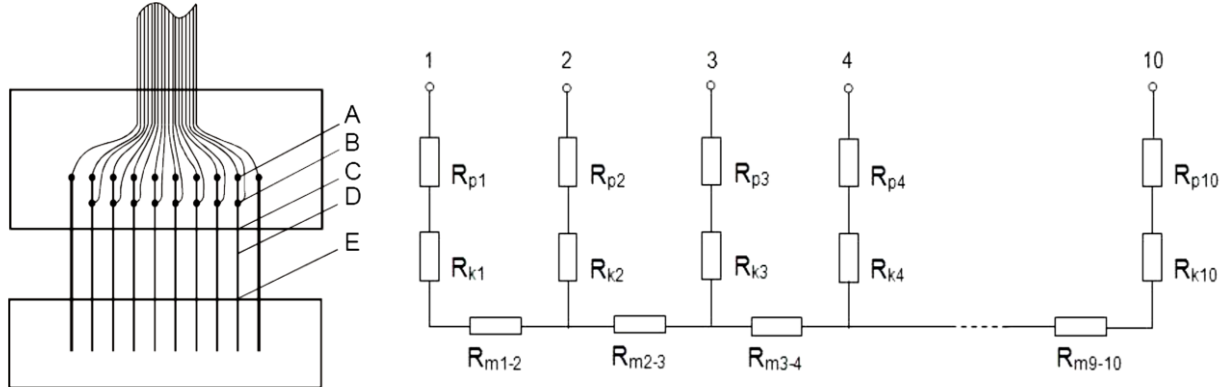


Obrázek 12 - Složky vnitřního odporu
olověného akumulátoru

První tři složky jsou ohmického charakteru a řídí se ohmovým zákonem. Odpor rozhraní mezi aktivní hmotou a elektrolytem má charakter impedance (s převažující kapacitní složkou) a její hodnota je přibližně přímo úměrná logaritmu proudové hustoty.

4.1.2 Experimentální elektrody

Elektrody s rozměry 20 x 55 x 7 mm jsou tvořeny deseti vzájemně paralelními žebry, fixovanými ve svých polohách dvěma pruhy epoxidové pryskyřice (viz. Obrázek 13).



Obrázek 13 - Elektroda s nespojitým systémem rovnoběžných žeber a její náhradní schéma

Dvě krajní žebra jsou nosná, tedy silnější a současně slouží jako proudový kontakt. Na zbylá žebra byly napájeny proudové (A) a napěťové (B) kontakty, sloužící k měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty. Mezi pruhy epoxidové pryskyřice, která vymezuje pracovní oblast experimentální elektrody, je nanášena aktivní hmota ve formě čerstvě vyrobené pasty.

Náhradní schéma takové elektrody je na obrázku 13. R_{mi-i+1} značí odpor aktivního materiálu mezi sousedními žebry, R_{ki} je kontaktní odpor i-tého žebra a R_{pi} je odpor přívodu i-tého žebra. Teoretické výpočty rozložení proudové hustoty v kladné elektrodové hmotě [3] ukazují, že hodnota R_{pi} je přibližně rovna 1/3 odporu aktivní části žebra, bod D.

Odpor přívodu daného žebra vyjádříme vztahem:

$$R_p = R_1 + \frac{R_3}{3} \quad (8)$$

kde R_1 odpovídá úseku B-C a R_3 je dán vztahem:

$$R_3 = R_2 - R_1 \quad (9)$$

kde R_2 odpovídá úseku B-E.

Odpor přívodu daného žebra se zjišťuje ještě před nanášením aktivní hmoty čtyřbodovou ohmovou metodou. Proud se přivádí jedním pólem na proudový kontakt A, druhý pól je přiveden do bodu F na konci žebra.

4.1.3 Rozdílová metoda měření odporu kontaktní vrstvy kolektor–aktivní hmota

Jedná se o metodu vyvinutou na pracovišti VUT v Brně. Díky této metodě je možné při měření odporu kolektor-aktivní hmota rozlišit jednotlivé odpory.

R_k žeber č. 3 až 8 a R_m úseků mezi žebry 2 až 9 je přitom možno měřit nezávisle dvakrát, totiž v různém směru. Jednou proudem, který teče směrem k vyšším číslům žeber a podruhé proudem, který teče směrem k číslům nižším. Po vypočítání odporů přívodu jednotlivých žeber R_{pi} pokračujeme měřeními, která již vedou ke stanovení kontaktních odporů (R_k) korozní vrstvy kolektor – aktivní hmota a odporů aktivní hmoty (R_m), probíhá pro každé žebro ve třech krocích viz. [3].

4.2 Výroba experimentálních elektrod

4.2.1 Výroba záporné experimentální elektrody

Výroba experimentální elektrody s kolektorem s nespojitým systémem rovnoběžných žeber se skládá ze spodní poloviny elektrody skládající se z 10 žeber. Obě krajní žebra mají větší průřez a tvoří nosnou část elektrody.

Olověné pruty se uchycují svorkou tak, aby z části zasahovaly do připravené formy, ve které dojde po jejím složení k zalití epoxidovou pryskyřicí. Přestože většina epoxidových pryskyřic má udanou dobu tuhnutí 24 hodin, k dokonalému vytvrzení dochází až po delší době.



Obrázek 14 - Výroba experimentální elektrody vlevo uchycení prutů, vpravo zalití do epoxidové pryskyřice a napojení vodičů.

Po vytvrzení epoxidové pryskyřice je elektroda vytažena z formy a k jednotlivým žebřům jsou napájeny připojovací vodiče. Stejný postup použijeme i pro opačnou stranu elektrody.



Obrázek 15 - Ukázka forem pro zalití elektrod

Vytvrzená elektroda je připravena k měření.

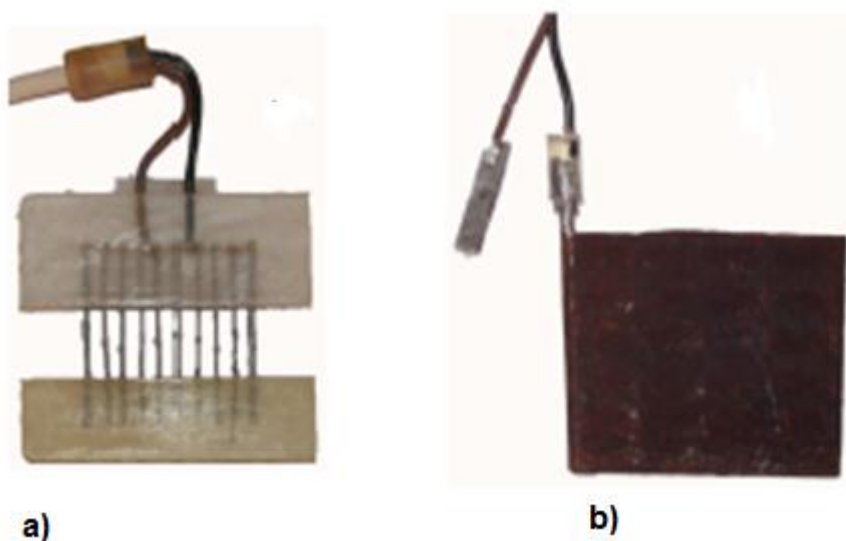


Obrázek 16 - Hotová elektroda

4.2.2 Výroba kladných elektrod

Výroba kladné elektrody probíhá podobně jako u záporné elektrody. Rozdíl spočívá v nepřivedení napěťových a proudových kontaktů na jednotlivé pruty, ale jejich vzájemném

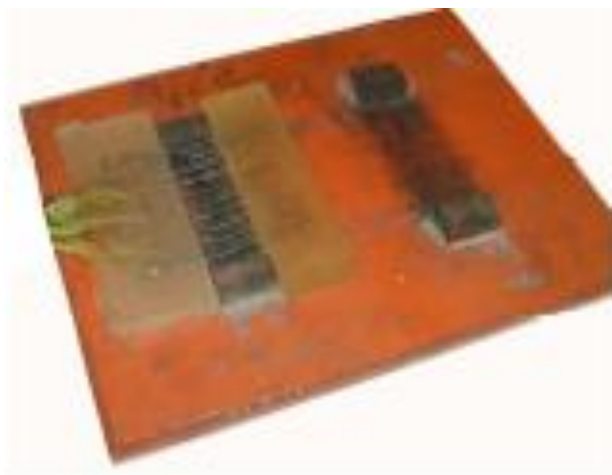
propojení měděným vodičem, na který se připojují přívodní vodiče ve vzdálenosti cca 1 cm.



Obrázek 17 - a) Připojení přívodních vodičů b) Ukázka hotové napastované kladné elektrody AKUMA

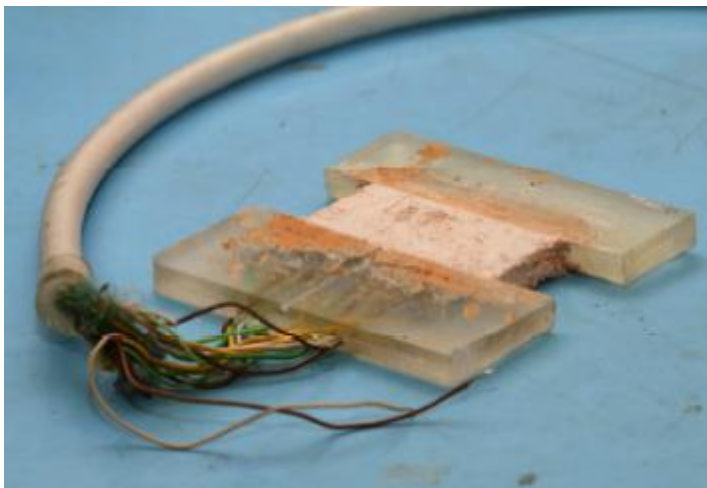
4.2.3 Proces pastování a následné tvrdnutí

Pasta se nanáší do prostoru mezi jednotlivá žebra. Jako nástroj pro aplikaci pasty je možné použít špachtli, pomocí které se pasta vtlačuje mezi pruty elektrody. Stejný postup se opakuje po otočení elektrody na podložce.



Obrázek 18 - Pastování na podložce

Po nanesení aktivní hmoty musí být elektroda umístěna do nádoby, ve které zajistíme vysokou relativní vlhkost vzduchu. Proces zrání aktivní hmoty trvá přibližně jeden týden.



Obrázek 19 - Napastovaná elektroda

4.2.4 Separátory

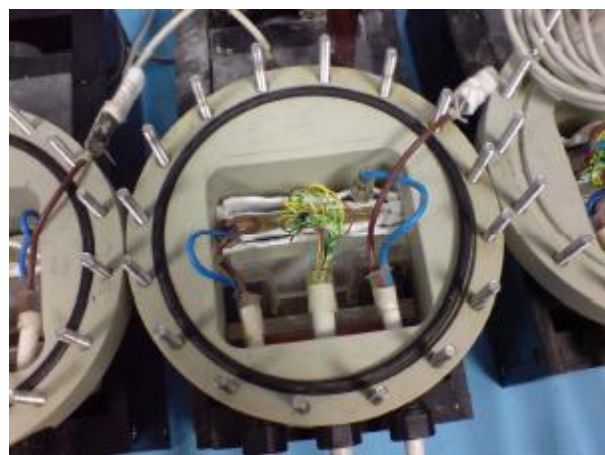
Slouží k elektrickému oddělení kladné elektrody od záporné. Materiál použitý jako separátor může mít zásadní vliv na vlastnosti elektrod. Používají se separátory buď tvaru plátů (listů) přesahujících ze všech stran okraje elektrod (většinou PVC materiály) nebo ve tvaru obálek (skelná vlákna). Do každé obálky je vždy zasunuta jedna kladná elektroda. Poněvadž jsou obálky ze spodní strany uzavřené, odpadávající kal zůstává v obálce. Proto může být snížen nebo odstraněn kalový prostor a tím snížena i výška akumulátoru.



Obrázek 20 - Příklad separátoru ze skelných vláken

4.2.5 Uložení do měřicí nádoby

Jako materiál nádoby je možné použít experimentální nádobu z PVC a experimentální elektrody do ní vložit tak, aby vytvořily jeden článek. Měřicí záporná elektroda se umísťuje doprostřed nádoby. Z obou stran se k ní přikládají elektrody kladné. Jako součást jedné z nich vkládáme i kadmiovou referenční elektrodu, která se umísťuje v prostoru vedle měřicí záporné elektrody. Všechny elektrody se dále musí oddělit



Obrázek 21 - Uložení do měřicí nádoby

pomocí separátorů.

Nádoba by měla být hermeticky uzavřená a opatřená ventilem pro případné upuštění tlaku. Přivedení vodičů je tedy nutné řešit pomocí průchodek s těsněním.

4.3 Měřicí pracoviště

Měřicí pracoviště disponuje několika měřicími pozicemi. Nádoby s elektrodami se umisťují ve vaně sloužící k případnému zachycení unikajících kapalin při manipulaci s články. Všechny články se připojují k ústředně, která je schopná měřit napětí, proudy, teploty a přitlaky. K ústředně je samozřejmě možné připojit i další čidla.

Měření experimentu se provádí na automatizovaném měřicím pracovišti, které má k dispozici:

- měřicí program pro automatické cyklování - Agilent Vee 7.0 Profesional
- program pro zaznamenávání naměřených hodnot Microsoft Excel
- multifunkční digitální switch a digitální měřicí jednotka Agilent 34980A
- multiplexorová reléová karta Agilent 34921A
- přepínací reléová vstupní/výstupní karta Agilent 34938A
- soustava zdrojů Agilent N6700B



Obrázek 22 - Ukázka automatizovaného měřicího pracoviště

5 VLASTNÍ EXPERIMENT

Pro experiment bylo vyrobeno 6 experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebírek o rozměrech 55 x 20 x 7 mm napastovaných zápornou aktivní hmotou vyrobenou podle průmyslové receptury. Aktivní hmota byla smíchána z přísad, jež jsou uvedeny v hmotnostních procentech:

- olověný prach z firmy AKUMA Mladá Boleslav 83,96 %,
- demineralizovaná voda 9,15 %,
- kyselina sírová 5,04 %,
- borosilikát 0,21 %,
- vanisperze 0,084 %,
- imdulina AT 0,1 %,
- akrylová stříž 0,1 %,
- dřevěná moučka 0,1 %,
- síran barnatý 1,26 %.

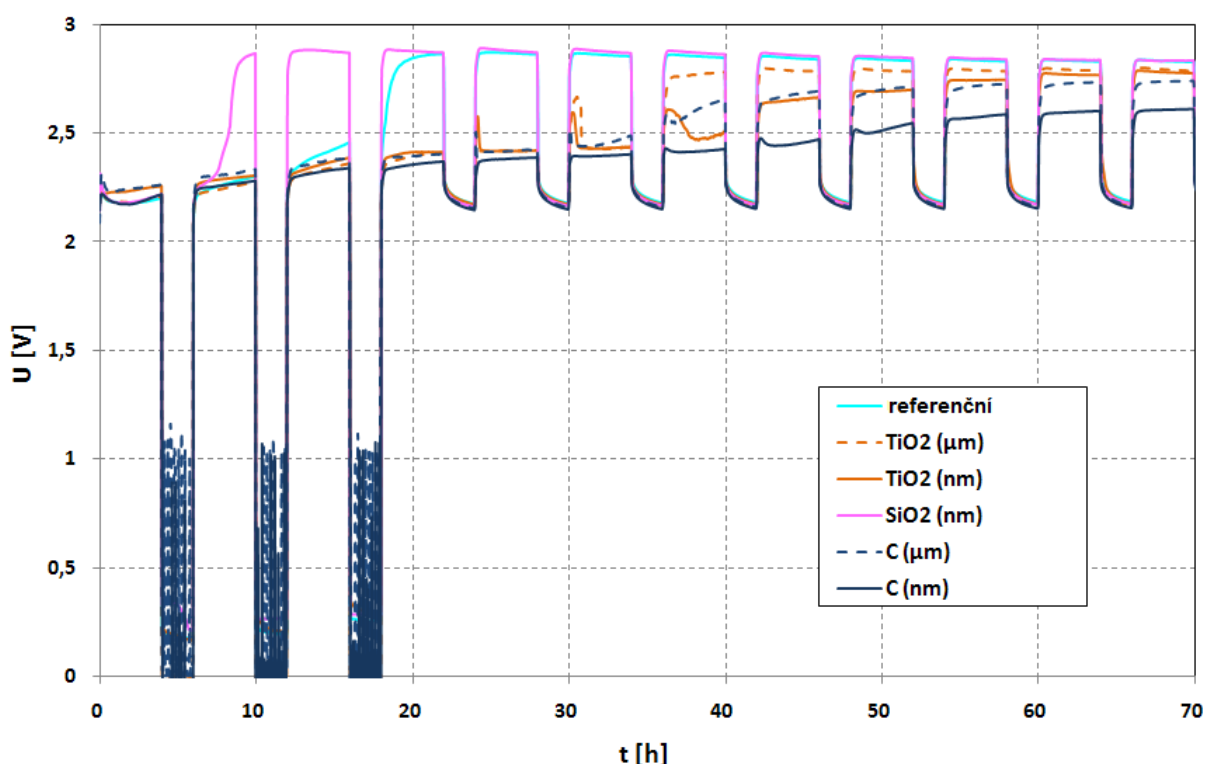
Aktivní hmota byla dále aditivována pro každou ze šesti experimentálních elektrod zvlášť. Aditiva se lišila typem, zrnitostí a velikostí aktivního povrchu, přičemž koncentrace aditiv v elektrodách bylo jedno hmotnostní procento a jedna elektroda použita bez aditiv jako referenční. Každá elektroda se skládala ze záporné elektrody uložené mezi dvěmi kladnými elektrodami s AGM separátory typu BG260 EB170 s tloušťkou 1,7 mm uložených do nádoby umožňujících hermetizaci. Jako elektrolyt byl použit roztok kyseliny sírové o hustotě 1,28 g.cm⁻³ a potenciál elektrod byl měřen proti kadmiové referenční elektrodě.

Označení přísady	Výrobce	Označení v katalog. listu	Velikost aktivního povrchu [m ² /g]	Velikost zrn
SiO ₂ (nm)	Sigma – Aldrich	637238	140 - 180	10 - 20 nm
C (μm)	Graphite AG	CR2995	13	4 μm
C (nm)	Sigma – Aldrich	636835	40 - 300	5 - 10 nm
TiO ₂ (μm)	Lachema a.s. Neratovice	30444 0401	15	2 - 8 μm
TiO ₂ (nm)	Sigma – Aldrich	637226	200 - 220	< 100 nm

Tab. 1. - Aditiva v aktivní hmotě záporné elektrody dle katalogu výrobce

5.1 Formace článků - průběh a vyhodnocení

Formace článků probíhala ve 23 formačních cyklech, přičemž se jeden cyklus skládal z nabíjení proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a dobou stání 2 hodiny. Články se nabíjely celkem 92 hodin, 44 hodin stály a obdržely šestinásobek kapacity tedy 18 Ah. Během prvních třech cyklů napětí při stání kleslo na nulu. Nebyla tedy v této době ještě vytvořena proudotvorná síť záporné elektrody spojující kolektor s vnitřními strukturami elektrody.



Obrázek 23 - Průběh formace elektrod

Pomocí grafu průběhu formování elektrod můžeme vypočítat, že rychlost proformování aktivní hmoty byla u jednotlivých experimentálních článků různá. Pro vyhodnocení času potřebného k proformování aktivní hmoty byl zvolen okamžik, kdy článek překonal hranici 2,6 V a byl již na druhém nabíjecím stupni.

Pomocí přehledu (viz. Tab. 1) můžeme vypočítat, že nejrychleji na druhý nabíjecí stupeň přešla elektroda s aditivem SiO₂. 10 hodin formování však nemohlo ve skutečnosti stačit k dostatečnému proformování aktivní hmoty a vzrůstem napětí nad plynovací napětí článku byl další formační proces prakticky neúčinný. Tato elektroda také dosáhla nejvyššího konečného napětí 2,830 V a po ukončení formace měla povrch znatelně zasulfátovaný. Příměs SiO₂, která se v akumulátorech používá jako gelující činidlo, tedy není v záporné aktivní

hmotě vhodná, vytváří bariéru na povrchu částic záporné aktivní hmoty a brání účinné formaci.

Elektrody s dodatečnými aditivy v záporné aktivní hmotě mají dobu potřebnou k proformování delší než referenční elektroda bez aditiv. Toto je ve shodě s naším předchozím zjištěním [6], kdy jsme zjistili, že se vzrůstem množství aditiva C(μm) v záporné hmotě vzrůstá doba nutná k jejímu proformování. Předpokládáme, že se vzrůstem množství aditiva v aktivní hmotě dochází k částečnému blokování volných pórů olověné houby s důsledkem zhoršení transportu elektrolytu. Tento transport je pravděpodobně ovlivněn i velikostí částic aditiv, neboť s klesající velikostí částic roste doba potřebná k proformování elektrody (viz. Tab. 2). Menší částice patrně blokují transport elektrolytu v malých pórech, kterých je v elektrodě většina.

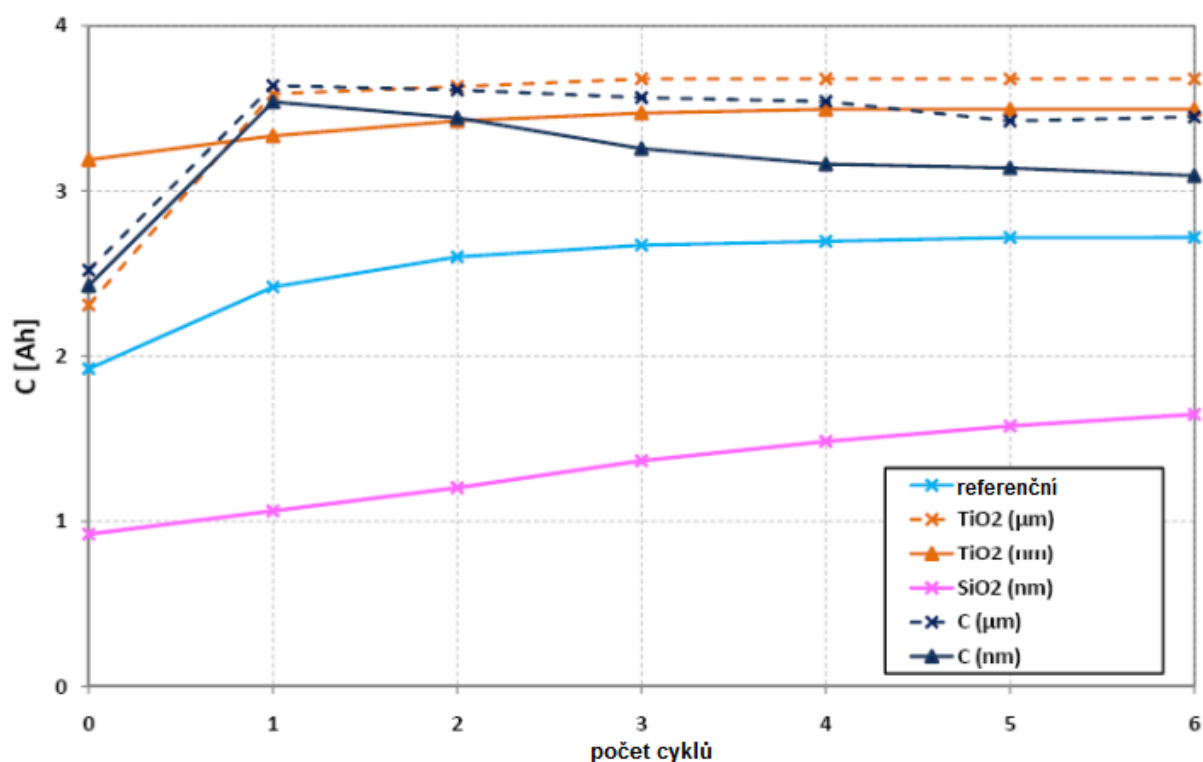
Aditivum	Velikost zrn [μm]	Čas potřebný k proformování [h]	Konečné napětí [V]
Bez příměsi	-	22	2,826
SiO₂	10 - 20 nm	10	2,830
C (μm)	4 μm	40	2,749
C (nm)	5 - 10 nm	58	2,619
TiO₂ (μm)	2 - 8 μm	40	2,787
TiO₂ (nm)	< 100 nm	64	2,788

Tab. 2. : Vyhodnocení formace elektrod

Porovnáním konečných dosažených napětí je nejnižší napětí u elektrody s aditivem uhlíku (o 207 mV u C(nm) a o 77 mV u C(μm) proti srovnávací elektrodě bez příměsi), které potvrzuje zjištění Pavlova[6] a naznačuje možnou elektrokatalytickou funkci uhlíku. U TiO₂ došlo k poklesu konečného napětí proti srovnávací elektrodě pouze o 37 mV – 38 mV.

5.2 Kondiciovací cykly

V tomto experimentu bylo provedeno celkem 6 kondiciovacích cyklů v zaplaveném stavu. Články byly nejprve vybíjeny konstantním proudem 0,7 A až do konečného napětí 1,6 V a následně nabíjeny konstantním proudem 0,7 A s napěťovým omezením 2,45 V. Tento cyklus trval 24 hodin (jeden kondiciovací cyklus denně). Z průběhů potenciálů bylo ověřeno, že kapacita článků je dána kapacitou záporné elektrody.



Obrázek 24 - Měření kapacity během doformování

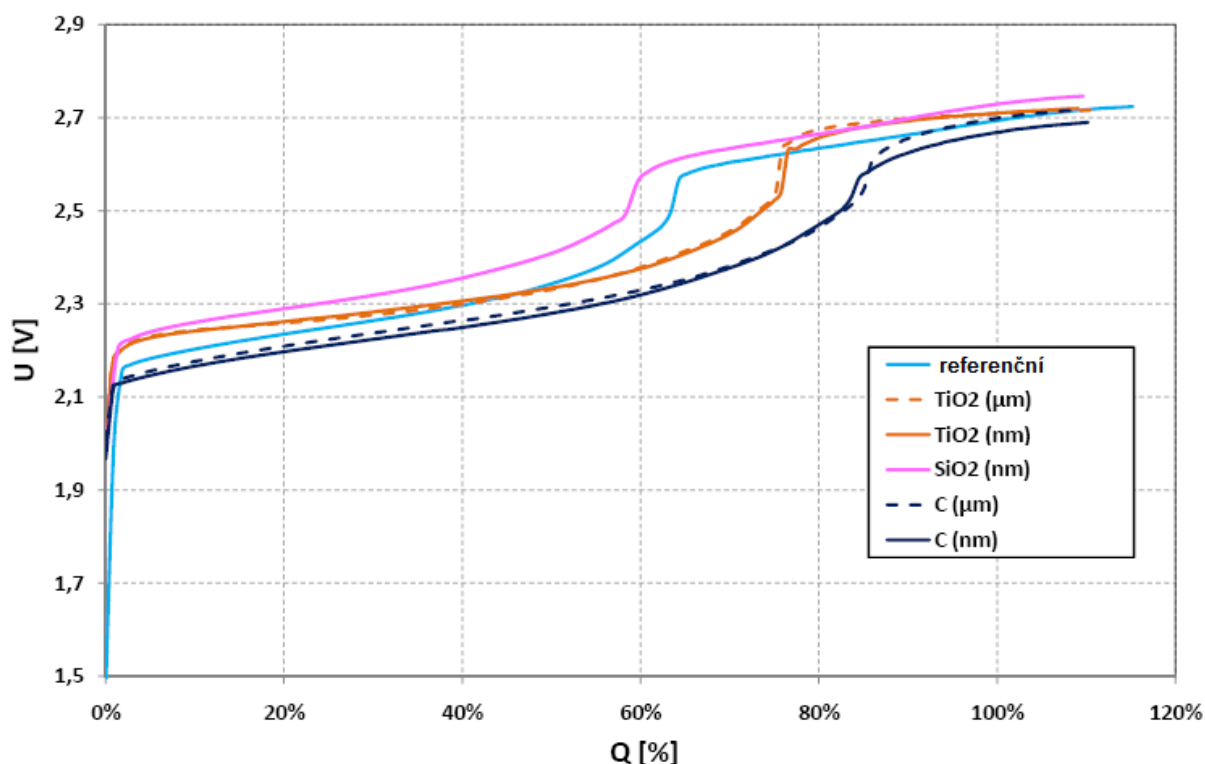
Při měření kapacit jednotlivých článků během kondiciovacích cyklů bylo zjištěno, že kapacita elektrody s aditivem SiO₂(nm) je poloviční až třetinová oproti ostatním elektrodám. To mohlo být zapříčiněno z důvodu značného zasulfátování.

Nárůst kapacit po prvním cyklu se projevil u všech elektrod po prvním cyklu a to díky doformování posledních částic aktivní hmoty. U dalších cyklů kondicionování se kapacita elektrody bez aditiv a obou elektrod s příměsí TiO₂ postupně stabilizuje. Elektrody s příměsí uhlíku ukazují klesající tendenci.

5.3 Nabíjení konstantním proudem bez napětového omezování

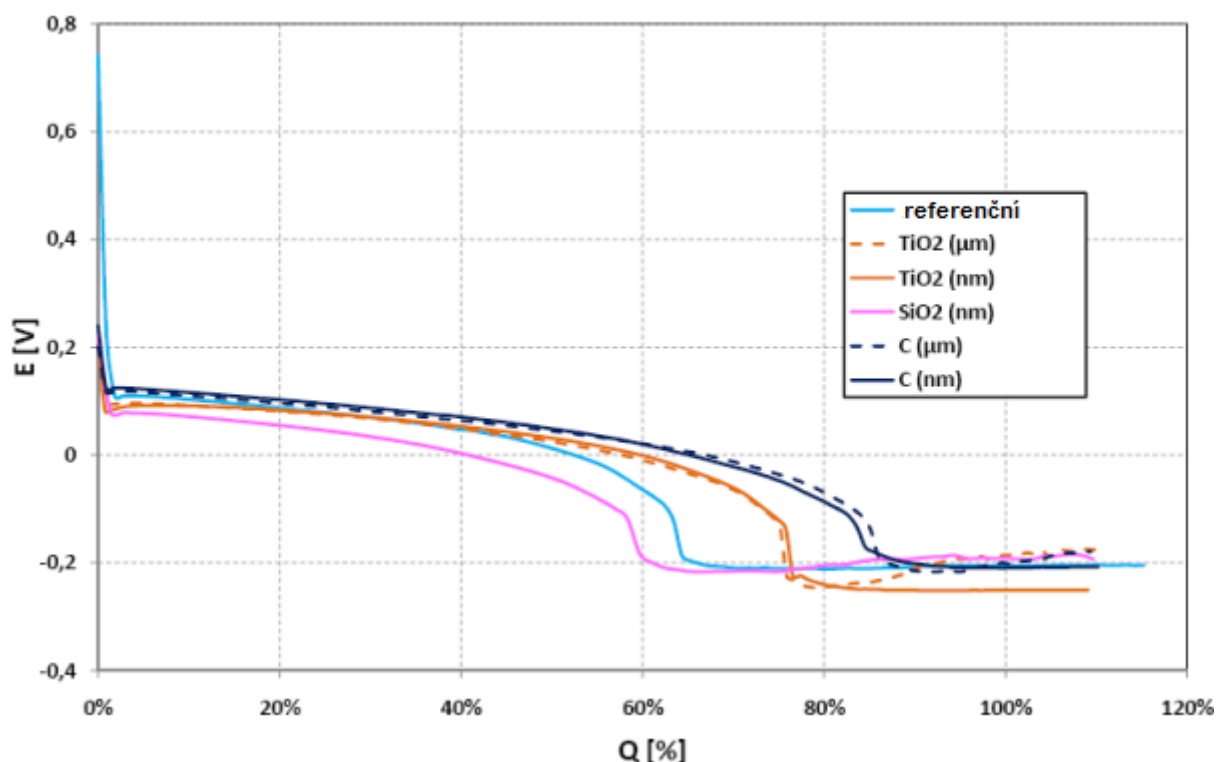
Při zaplaveném stavu bylo v průběhu kondiciovacích cyklů provedeno jedno nabíjení konstantním proudem 0,7 A bez napětového omezení, přičemž konec nabíjení byl určen 110 % odebraného náboje.

Pro srovnání grafu průběhů na obrázku 25 jsou u nabíjecích charakteristik rozdíly nejvyšších a nejnižších dosažených napětí menší než 30 mV.



Obrázek 25 - Napětí při nabíjení bez proudového omezování

Patrný je ovšem rozdíl v okamžiku neboli rychlosti přechodu na druhý nabíjecí stupeň (DNS). Elektroda s aditivem SiO_2 a elektroda bez příměsí přechází při 60 % respektive 65 % dodaného náboje na DNS. Elektrody s příměsí TiO_2 přechází na DNS při 75 % a nakonec při 84 % obě elektrody s přidavkem uhlíku. Z tohoto experimentu tedy vyplývá, že uhlík způsobuje zpoždování DNS.



Obrázek 26 - Potenciál při nabíjení bez proudového omezování, zaplavený stav

Průběh potenciálu záporných elektrod (Obrázek 26) odpovídal takřka průběhům napětí celého článku. Po dosažení DNS, byl na konci nabíjení u elektrod zjevný posun potenciálu k méně záporným hodnotám. I přesto, že byly elektrody v zaplaveném stavu, začínal u nich startovat kyslíkový cyklus. Určité množství kyslíku neunikalo do okolí, ale přecházelo z kladné elektrody přes separátor AGM na elektrodu zápornou.

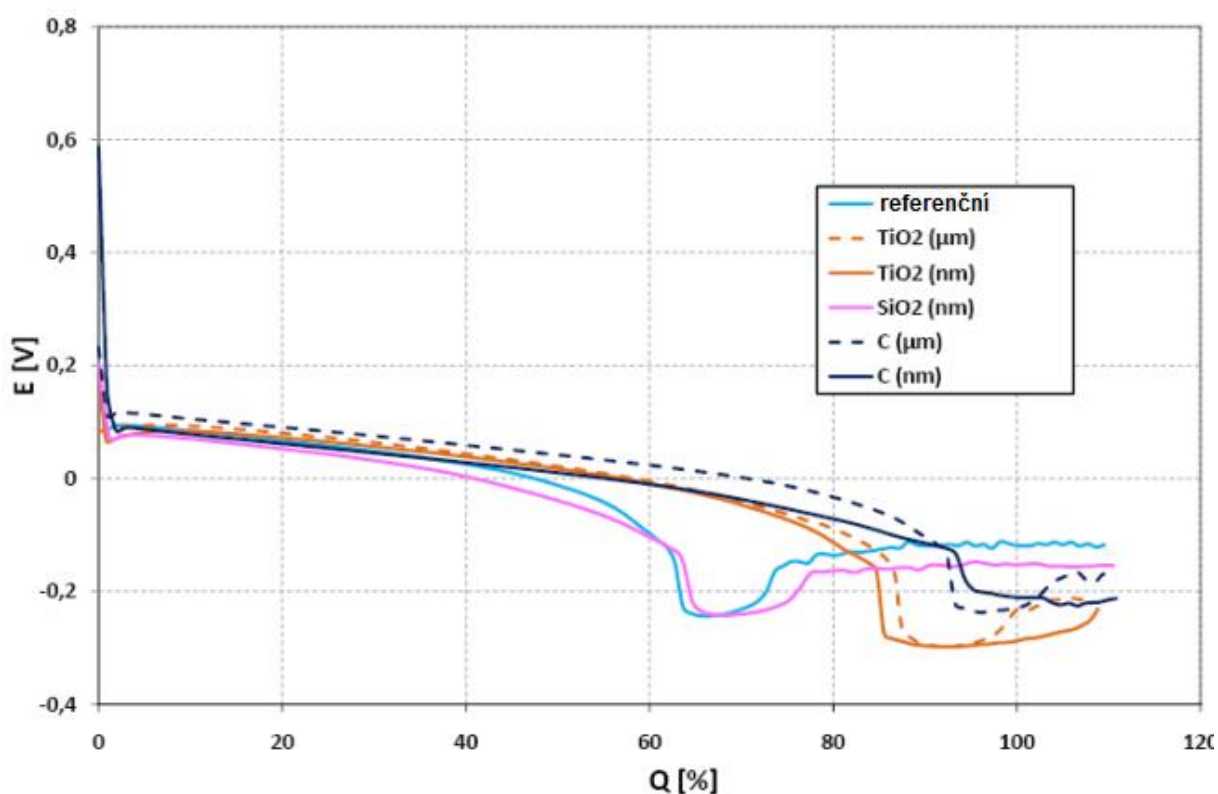
Průběhy napětí na elektrodách po vysátí přebytečného elektrolytu a hermetizaci článků jsou znázorněny na obrázku 27. Elektroda bez příměsí přecházela na druhý nabíjecí stupeň ve stejném stavu nabití 65 %, u dalších elektrod byl zaznamenán patrný posun. Elektrody s aditivem TiO_2 přecházely na DNS až při 85 %, elektrody s aditivem C dokonce až při 95 %.

Posun DNS byl prisuzován kyslíkovému cyklu. Průběh potenciálu záporné elektrody (Obrázek 27) byl až do dosažení nuly oproti referenční elektrodě shodný se zaplaveným stavem (Obrázek 26). Poté snižování potenciálu zpomalovalo a druhý nabíjecí stupeň byl dosažen později než u zaplaveného stavu díky postupné tvorbě kyslíku na kladné elektrodě.

Podle teoretických poznatků je vývoj kyslíku umožněn při potenciálu vyšším než rozkladné napětí vody tedy 1,23 V. Vzhledem k tomu že olověný akumulátor je termodynamicky nestabilní systém, díky přepětí plynů na elektrodách se vývoj kyslíku stává významným, až když se potenciál kladné elektrody blíží 1,75 V vůči standardní vodíkové

elektrodě. [27] Dle výzkumu uveřejněném v článku [28] je kyslík vylučován na kladné elektrodě při dosažení asi 70 % nabití. Vývoj vodíku na záporné elektrodě oproti tomu začíná až při nabití na více než 90 %. Z těchto poznatků tedy můžeme tvrdit, že malé množství kyslíku na kladné elektrodě se vylučuje již mezi 60 % a 70 % nabití článku a s dalším nabíjením se množství vyloučeného kyslíku zvětšuje.

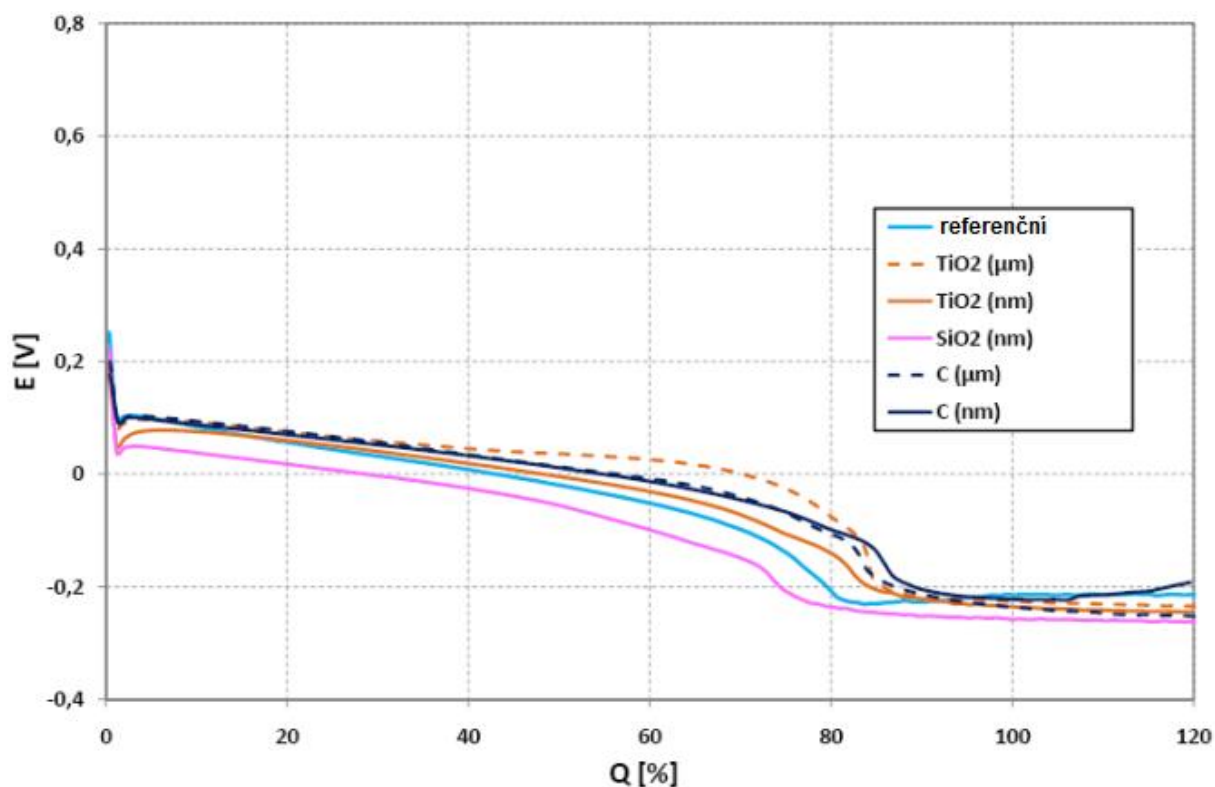
Převedený kyslík na záporné elektrodě pak snižuje její potenciál. Z grafu na obrázku 28 je potom vidět, že dosažení DNS je provázáno skokovým posunem potenciálu k záporným hodnotám. To souvisí s plynováním a zvětšení tlaku uvnitř článku. Díky tlaku plynu se vytlačí část elektrolytu ze separátoru a část pórů se uvolní pro transport kyslíku putujícího na zápornou elektrodu, kde se redukuje. Tímto je zapříčiněn náhlý posun potenciálu záporné elektrody o 80 – 100 mV zpět k méně záporným hodnotám. (Obrázek 27)



Obrázek 27 - Potenciál při nabíjení bez napěťového omezování, hermetizovaný stav

S ukončením prvního PSoC cyklu byly elektrody zaplaveny a následně bylo provedeno několik cyklů kondicionování. Poté došlo k zopakování nabíjení konstantním proudem bez napěťového omezování, které je zobrazené grafem na obrázku 28. Z toho vidíme, že elektroda s aditivem SiO₂(nm) přechází na DNS při 74 % a vidíme tedy zlepšení o 14 % oproti prvnímu měření. Tato skutečnost je přisouzena postupnému zlepšení kondice elektrody, tedy

odstranění sulfátů a tím neustálý mírný růst kapacity a snižování odporu aktivní hmoty v průběhu celého života elektrody.



Obrázek 28 - Potenciál při nabíjení bez napětového omezování, po 1. PSoC běhu, zaplavený stav

Elektroda bez příměsi (referenční) přecházela na DNS při 77 % dodaného náboje, což značí zlepšení o 12 %. Elektrody s příměsí TiO₂ přešly na DNS při 82 – 84 % dodaného náboje a zlepšily se tak o cca 8 %. Obě elektrody s aditivem uhlíku přešly na DNS při 82 - 85 %. Nebylo tedy u nich patrné zlepšení, neboť byly blízko hranice výkonnosti.

Tato zjištění korespondují s následujícími experimenty týkajícími se PSoC režimu. Elektrody s nejpozdějším okamžikem dosažení DNS vykazovaly nejdelší životnost při PSoC režimu. Vyplývá tedy z toho, že přidaná aditiva uhlík a oxid titaničitý posunují okamžik přechodu na druhý nabíjecí stupeň a tím zlepšují výkonnost elektrody.

Podle zjištění v dřívějších pracích [5] [6] by elektrody s bezuhlíkatými aditivami měly dosahovat DNS v pozdějších částech nabíjení a tím i větší životnost při PSoC režimu. V průběhu experimentu se také neprokázal viditelný vliv velikosti použitých částic aditiv.

5.4 PSoC cyklování

Po ukončení kondicionovacích cyklů byl z experimentálních článků odsát volný elektrolyt a články byly opět hermetizovány. Poté byl spuštěn doformovací cyklus ke zjištění kapacity v hermetizovaném stavu. Články byly dále vybity na 50 % celkové kapacity a poté již zatíženy symetrickým PSoC režimem.

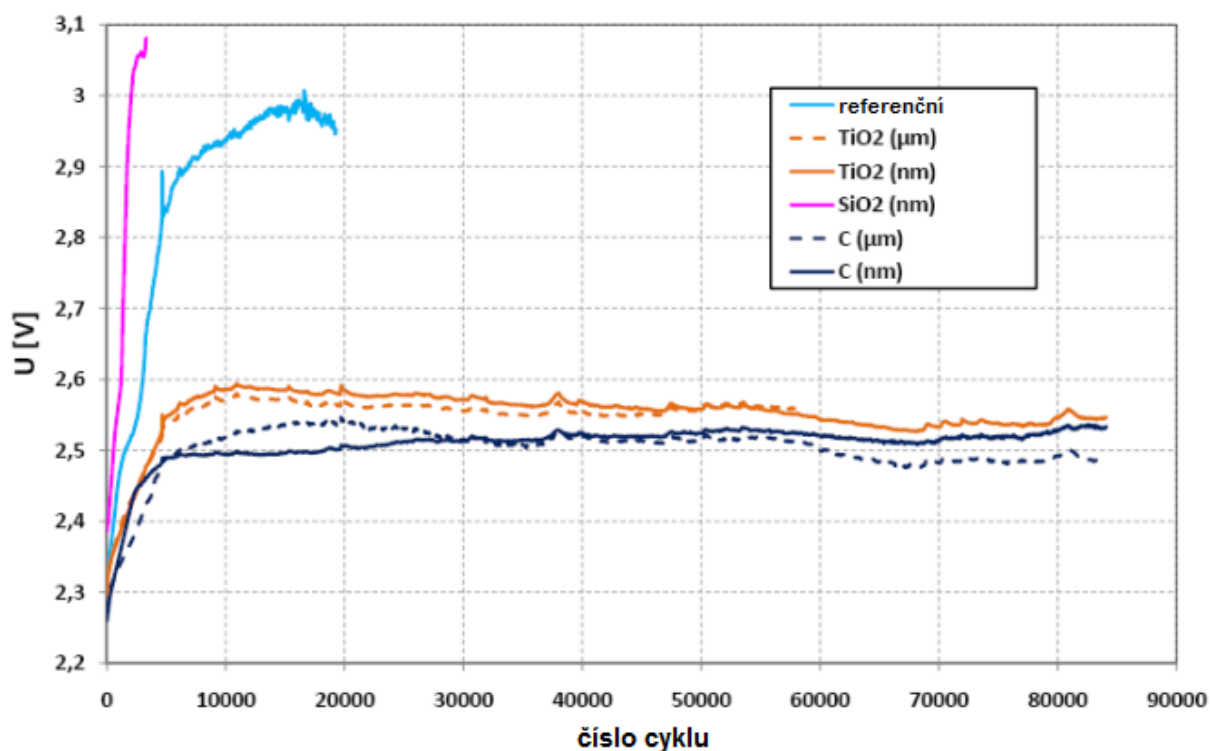
PSoC cyklování tedy probíhalo následujícím způsobem. Články byly nabíjeny konstantním proudem 2,5 A po dobu 25 s, následně byly články 3 s v režimu stání a poté vybíjeny proudem 2,5 A po dobu 25 s. Poslední stav cyklování bylo stání trvající 3 s a jako konec cyklu byl určen okamžik poklesu napětí pod 1,5 V.

5.4.1 1. PSoC cyklus

a. Měření napětí při nabíjení

Počáteční napětí naměřené při nabíjení na článku bylo v rozmezí 2,26 až 2,3 V u elektrod s aditivem uhlíku, popřípadě 2,39 V u elektrody s aditivem SiO_2 . A právě u elektrody s aditivem SiO_2 došlo k velmi rychlému vzrůstu napětí, které se blížilo až 3,1 V. Tato hodnota je přičítána značnému vnitřnímu odporu článku. Tato skutečnost bude potvrzena v další části měření odporu aktivní hmoty a odporu přechodu kolektor-aktivní hmota.

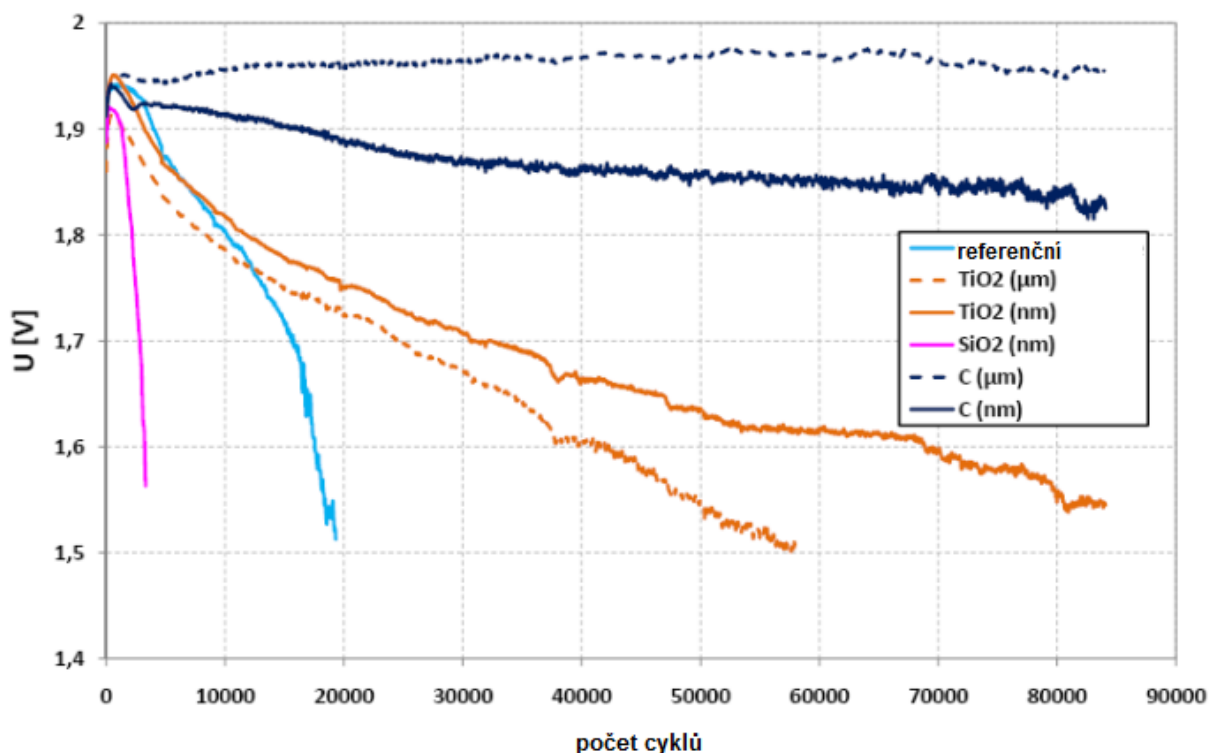
U referenční elektrody se pohybovala životnost okolo 2000 cyklů a konečné napětí vystoupalo téměř ke 3 V. Elektrody s přídavkem TiO_2 dosáhly v průběhu nabíjení k napětí 2,6 V a poté začaly vykazovat pozvolný pokles. Elektrody s přídavkem uhlíku dosahovaly hodnot napětí asi o 50 mV nižších oproti elektrodám s aditivem TiO_2 . (Obrázek 29)



Obrázek 29 - 1. PSoC běh, napětí měřená na konci nabíjení v závislosti na počtu cyklů

b. Měření napětí při vybíjení

Naměřené průběhy elektrod při vybíjení během prvního PSoC běhu jsou znázorněny na obrázku 30. Životnost elektrody byla určena poklesem napětí pod 1,5 V. Nejnižší životnost měla elektroda s aditivem $\text{SiO}_2(\text{nm})$ jenž dosáhla pouze 3 300 cyklů a její pokles byl nejstrmější. Životnost elektrody bez aditiv, tedy referenční elektrody dosáhla 19 400 cyklů a elektrody s přídavkem $\text{TiO}_2(\mu\text{m})$ 58 300 cyklů. Obě elektrody s aditivem uhlíku a elektroda s přídavkem $\text{TiO}_2(\text{nm})$ pak nedosáhly během 85 000 cyklů napěťové hranice 1,5 V. Při zaměření se na průběh poklesu napětí můžeme vidět nejnižší pokles napětí u elektrod s aditivem uhlíku tedy C(nm) a C(μm). U elektrody s C(μm) dokonce hodnota napětí během prvních 55 000 cyklů mírně stoupala. Průběhy napětí všech článků odpovídají průběhům potenciálů záporných elektrod.

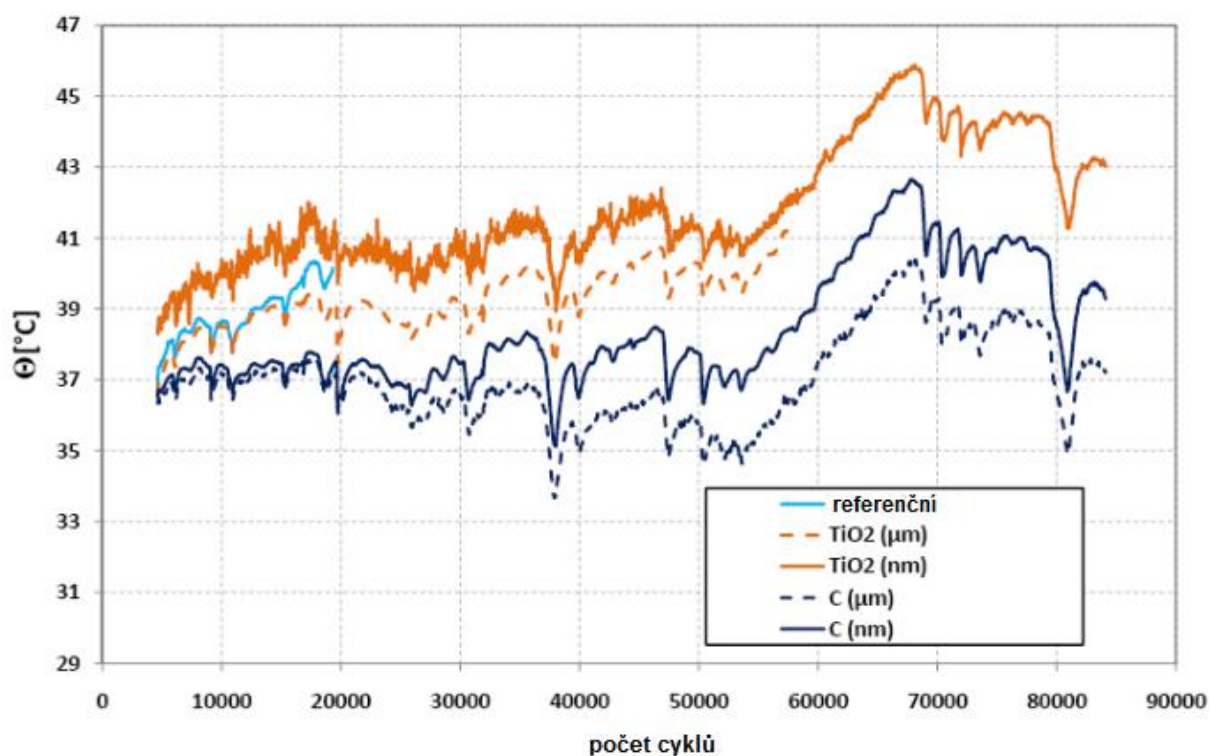


Obrázek 30 - 1. PSoC běh, napětí měřená na konci vybíjení v závislosti na počtu cyklů

5.4.2 Měření teploty povrchu záporné aktivní hmoty

Graf na obrázku 31 znázorňuje změny teploty povrchu záporné aktivní hmoty elektrody. Ty jsme získaly pomocí teplotních mikrosond Pt100 zabudovaných do povrchu aktivní hmoty. Vzhledem k tomu, že redukce kyslíku na záporné elektrodě je exotermickou reakcí [29] má vliv na ohřev elektrody právě množství kyslíku přecházející z kladné elektrody na zápornou a také vlastní odpor záporné elektrody, kdy průchodem proudu vzniká Joulovo teplo. Můžeme říci, že teplota povrchu elektrod koresponduje s dosaženým napětím při nabíjení. Rozdíly mezi teplotami se s narůstajícím počtem cyklů PSoC běhu zvětšují a teplota roste směrem ke konci života elektrody. Zdá se, že v tomto případě je teplota povrchu elektrody dána především velikostí napětí článku resp. rychlostí redukce kyslíku na záporné elektrodě.

Jak je vidět vliv aditiv uhlíku a oxidu titaničitého má na životnost elektrody evidentně pozitivní vliv. Přičemž v prvním běhu má uhlík jako aditivum lepší vlastnosti, než TiO_2 . Vliv velikosti zrn aditiv se u tohoto experimentu neprokázala.

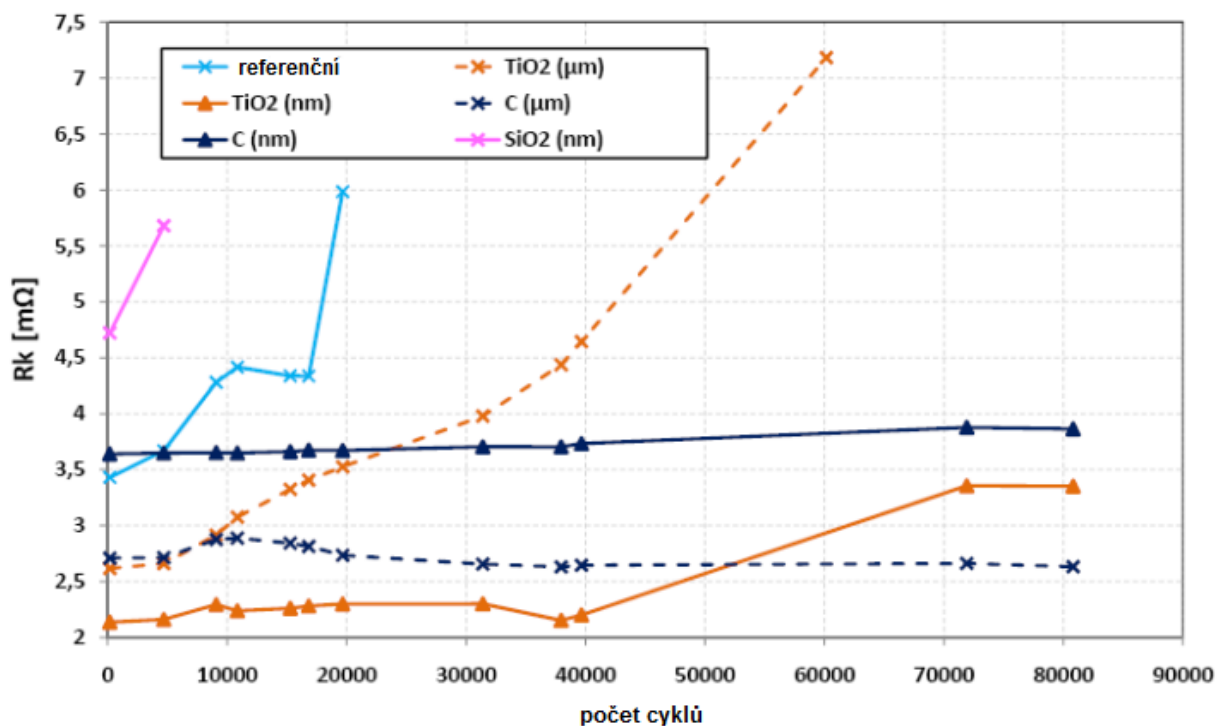


Obrázek 31 - 1.PSoC běh, teplota povrchu záporné elektrody v závislosti na počtu cyklů

5.4.3 Měření kontaktního odporu a odporu aktivní hmoty

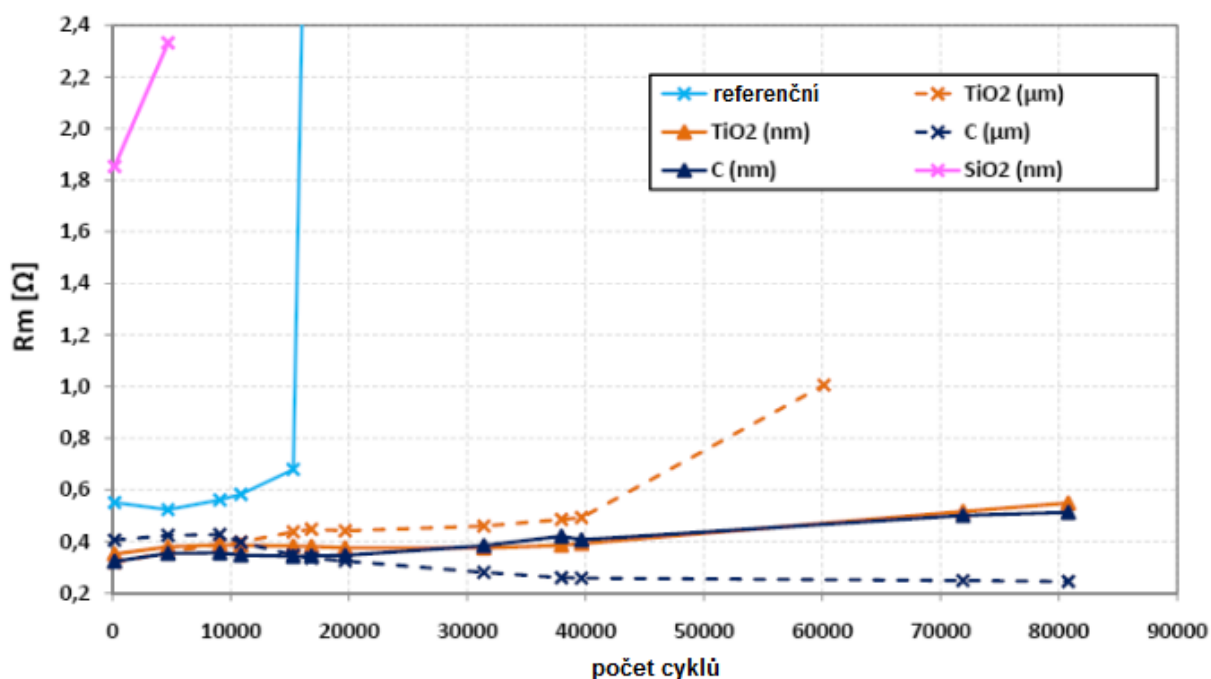
Měření odporu kontaktní vrstvy kolektor-aktivní hmota R_k a odporu aktivní hmoty R_m probíhalo během prvního PSoC cyklu a to přerušením cyklu vždy na cca 10 minut.

Odpor R_k se v začátku experimentu pohyboval v rozsahu 2 mΩ až 5 mΩ jak je znázorněno na obrázku 32. Nejvyšší hodnotu R_k , kterou jsme změřili u elektrody SiO_2 , jsme přisoudily sulfataci elektrody, která zasáhla i vnitřní strukturu elektrody.



Obrázek 32 - Závislost odporu R_k na počtu cyklů

Kromě elektrod s aditivem uhlíku C vykazovaly všechny s přibývajícím počtem cyklů mírný nárůst R_k . Velikost R_k není ve vztahu k životnosti dané elektrody. Tato okolnost svědčí o tom, že oblast kolektor-aktivní hmota není při PSoC běhu zasažena, elektrochemické děje se při PSoC režimu odehrávají převážně ve vnějších částech elektrody a změny v oblasti přechodu kolektor-aktivní hmota nastávají až na samém konci života při zhroucení potenciálu záporné elektrody.



Obrázek 33 - Závislost odporu R_m na počtu cyklů

Graf na obrázku 33 znázorňuje odpor R_m . Pro elektrodu s aditivem $\text{SiO}_2(\text{nm})$ není znázorněn průběh z důvodu velikosti jeho hodnoty cca 10x vyšší než hodnot ostatních elektrod. Hodnota R_m pro tuto elektrodu činila hned od počátku 2,5 mΩ což svědčí o silném zasulfátování aktivní hmoty této elektrody. Počáteční hodnoty ostatních elektrod se pohybovaly od 0,3 do 0,6 mΩ. A u všech elektrod s výjimkou elektrody s aditivem $\text{C}(\mu\text{m})$ byl průběh hodnot neklesající s výrazným nárůstem na konci života.

Na průběhu R_m u elektrody bez aditiv můžeme zjistit prudký nárůst na konci životnosti, což ukazuje příčinu konce životnosti této elektrody. Degradální děje spojené s PSoC režimem probíhají nejprve na povrchu elektrody a na odporu R_m se neprojevují. Do vnitřní struktury elektrody, jejíž změny jsme zaznamenaly, se degradační procesy dostávají až na konci životnosti elektrody.

Mírný pokles hodnot R_m a R_k u elektrody s aditivem uhlíku $\text{C}(\mu\text{m})$ v průběhu PSoC běhu mohl souviset se vzrůstem napětí na této elektrodě při vybíjení, což se u zbylých elektrod neprojevilo.

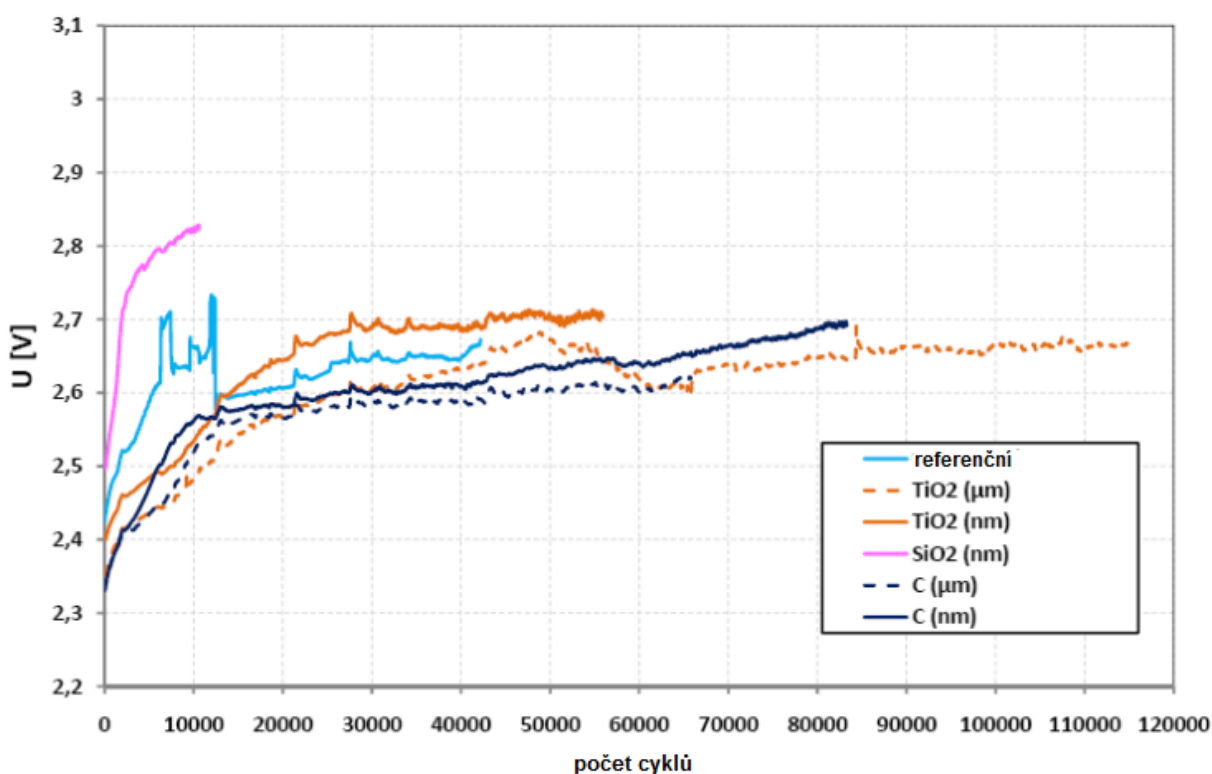
Co se týče velikosti zrn v porovnání s výsledky měření jednotlivých elektrod s použitými aditivy, není možné pozorovat výrazný rozdíl. V prvním PSoC běhu dosahovalo lepších výsledků aditivum $\text{C}(\mu\text{m})$ než aditivum $\text{C}(\text{nm})$, oproti tomu elektrody s přídavkem $\text{TiO}_2(\text{nm})$ vykazovaly lepší výsledky v porovnání s $\text{TiO}_2(\mu\text{m})$. Z tohoto můžeme soudit, že velikost aktivního povrchu nehraje zásadní roli při určování chování elektrod při PSoC režimu.

5.4.4 2. PSoC cyklus

a. Napětí měřené při nabíjení

Počáteční napětí článků (viz. Obrázek. 34) bylo v rozmezí 2,33 – 2,40 V u elektrod s aditivu C a TiO_2 . U elektrod s aditivem SiO_2 2,50 V, popřípadě s referenční elektrodou potom 2,43 V.

Z toho vyplývá, že počáteční napětí u všech elektrod byla o 70-100 mV vyšší, než u prvního PSoC běhu. To značí zvýšení vnitřního odporu článků, který byl zřejmě zapříčiněn takřka dvouměsíčním stáním mezi prvním a druhým PSoC cyklem.



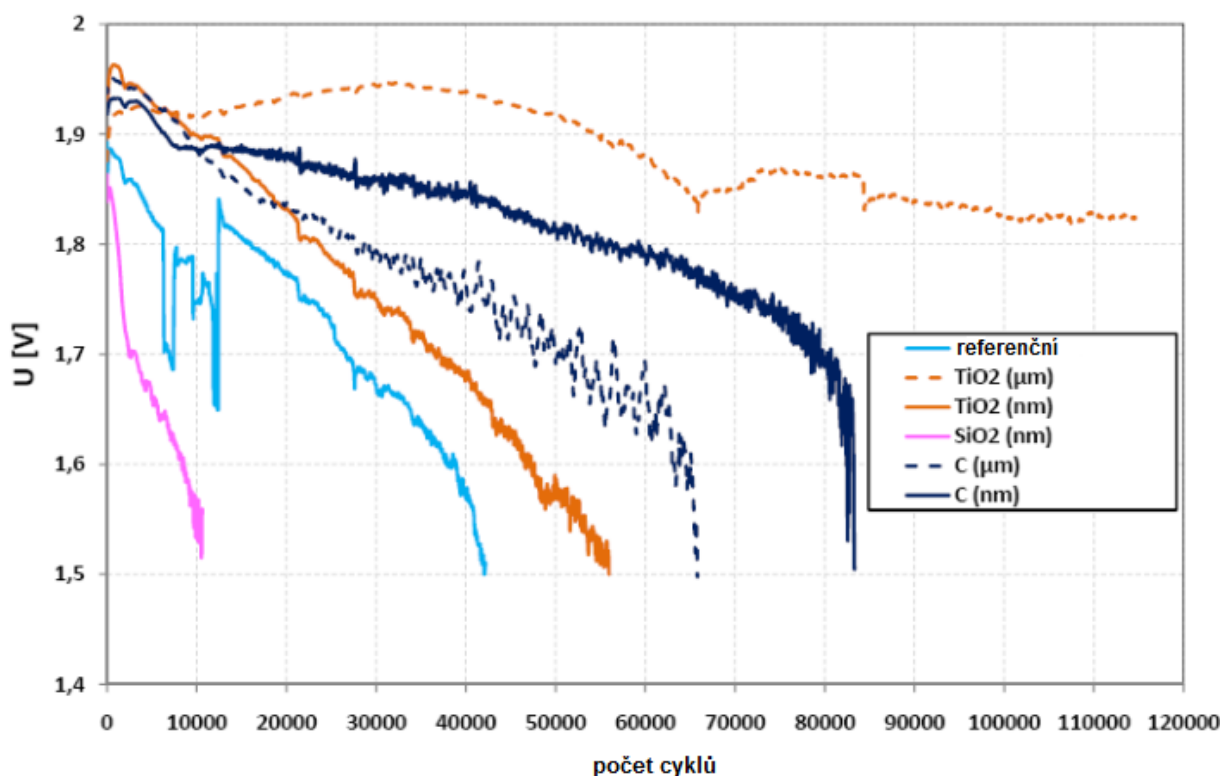
Obrázek 34 - 2. PSoC běh, napětí měřená na konci nabíjení v závislosti na počtu cyklů

U elektrod s aditivem SiO_2 a referenční elektrody bylo opět dosaženo nejvyšších hodnot napětí, bylo však o asi 280 mV nižší než napětí naměřené při prvním PSoC běhu. Z toho můžeme usuzovat na výrazné zlepšení výkonnosti těchto elektrod, tedy pozdější dosažení DNS. Zlepšila se také životnost, kdy elektroda a aditivem SiO_2 dosáhla životnosti asi 10 000 cyklů a referenční elektroda dosáhla až na 42 000 cyklů

Vyšší oproti prvnímu PSoC běhu bylo konečné dosažené napětí u elektrod s příměsí TiO_2 a příměsí uhlíku a to o hodnotu 50 až 100mV. Souvisí to se zvýšením napětí článku a tedy vzrůstem celkového vnitřního odporu mezi jednotlivými PSoC běhy. Okamžik dosažení maximálních hodnot byl oproti prvnímu běhu posunut a napětí po dosažení maximální hodnoty nevykazovalo klesající tendenci.

b. Měření napětí při vybíjení

U měření napětí při vybíjení byla zjištěna nejkratší životnost u elektrody s aditivem SiO_2 , tato elektroda dosáhla nyní 10 500 cyklů (při prvním PSoC běhu 3 300). Životnost elektrody bez příměsí tedy referenční se prodloužila z 19 400 cyklů prvního běhu na 42 000 cyklů. Elektrody s aditivu uhlíku a aditivem TiO_2 (nm) dosáhly horších výsledků než v prvním běhu PSoC. Elektrody s aditivu uhlíku měli v tomto případě nejvýraznější ztrátu životnosti (Obrázek 35) dosáhly 65 800 a 83 300 cyklů, přičemž v prvním běhu nedosáhly konce života.



Obrázek 35 - 2. PSoC běh, napětí měřená na konci vybíjení v závislosti na počtu cyklů

Pouze elektroda s aditivem TiO_2 (μm) měla v průběhu druhého PSoC cyklu lepší kondici a do konce druhého běhu nedosáhla napěťové hranice 1,5 V (v prvním běhu 58300 cyklů).

Z tohoto vyplývá pozitivní význam použití aditiv uhlíku a oxidu titaničitého na životnost elektrody. V druhém PSoC běhu však už elektrody s aditivem uhlíku nemají až tak výrazně lepší vlastnosti než TiO_2 . Co se týče velikosti zrn aditiva, nepodařilo se prokázat jednoznačný vliv na vlastnosti elektrod při režimu PSoC.

6 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo seznámit se s použitím, konstrukcí a ději odehrávajícími se v olověném akumulátoru.

V první části je uveden příklad použití akumulátoru z historie, na kterém je demonstrováno, že myšlenka použití alternativních pohonů v automobilech je stará více než 100 let.

Kapitola olověné akumulátory se již věnuje samotné problematice olověných akumulátorů. Jsou v ní popsány děje během nabíjení a vybití akumulátoru a jejich dopady na stav akumulátoru.

Kapitola konstrukce akumulátorů se věnuje samotným součástem, ze kterých je akumulátor složen. Jsou zde popsány jednotlivé části akumulátoru s vysvětlením použití a materiálovým složením.

V části samotného experimentu projektu je představena konstrukce a popis výroby experimentálních elektrod s nespojitým systémem rovnoběžných žebër. V této kapitole byly popsány jednotlivé části elektrody a způsob přípravy pro použití v experimentálním měření. Výroba jednotlivých elektrod, způsob připojení, napastování a následné uložení v hermeticky uzavřené nádobě. Nedílnou součástí projektu je také krátké představení měřicího pracoviště a popis vybavení laboratoře.

V samotném experimentu jsem se věnoval třem částem a to formování elektrod, kondicionacím cyklům a PSoC režimu. V první části experimentu můžeme vypočítat, že rychlost proformování aktivní hmoty byla u jednotlivých experimentálních článků různá. Pro vyhodnocení času potřebného k proformování aktivní hmoty byl zvolen okamžik, kdy článek překonal hranici 2,6 V a přešel na druhý nabíjecí stupeň. Příměs SiO_2 , která se v akumulátorech používá jako gelující činidlo, tedy není v záporné aktivní hmotě vhodná, vytváří bariéru na povrchu částic záporné aktivní hmoty a brání účinné formaci.

Ve druhé části experimentu, při měření kapacit jednotlivých článků během kondicionacích cyklů, bylo zjištěno, že kapacita elektrody s aditivem $\text{SiO}_2(\text{nm})$ je poloviční až třetinová oproti ostatním elektrodám. To může být zapříčiněno značným zasulfátováním. Můžeme si všimnout, že u všech elektrod je vidět nárůst kapacity po prvním cyklu. To souvisí s doformováním posledních částic aktivní hmoty. Během dalších kondicionacích cyklů

kapacita elektrody bez aditiv a obou elektrod s TiO_2 se postupně stabilizuje, zatímco kapacita obou elektrod s uhlíkem vykazuje klesající tendenci.

Třetí část experimentu se zaměřila na PSoC běh. Tento vysoce náročný režim provozu klade mimořádné podmínky na vlastnosti záporné aktivní hmoty. Při nabíjení i vybíjení působí odlišné mechanismy, které ovlivňují celkový stav záporné elektrody při PSoC cyklování.

Při nabíjení během PSoC cyklu hraje zásadní roli aditivum, které snižuje konečné napětí článku, posouvá okamžik přechodu na druhý nabíjecí stupeň a zároveň zmenšuje velikosti pórů záporné elektrody. Tímto způsobem se zlepšuje schopnost elektrody přijímat velké nabíjecí proudy a omezuje růst krystalů síranů. Při vzrůstu konečného napětí při PSoC cyklu nad cca 2,55 V začíná docházet k masivnímu vyvíjení kyslíku, který způsobuje snižování efektivitu nabíjecího procesu. Při přechodu kyslíku na zápornou elektrodu dochází k jeho redukci a následné tvorbě síranu [27]. To má za následek, že při velmi vysokém konečném nabíjecím napětí je efektivita nabíjecího procesu nízká. Dojde k velmi rychlé sulfataci povrchových struktur záporné elektrody, blokování vnitřních struktur elektrody a zhroucení potenciálu elektrody.

Při vybíjení velkými proudy během PSoC cyklu hraje velkou roli celkový vnitřní odpor článku, který způsobuje počáteční pokles napětí. Aditiva nezpůsobují změnu ve velikosti odporu aktivní hmoty záporné elektrody a zřejmě tedy nemají dopad na chování elektrody při vybíjení.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Lasík, J. *Historie hybridních automobilů*; [online] [cit. 2010-10-22]. <http://www.autokaleidoskop.cz/Historie/Porsche-postavilo-hybrid-uz-pred-110-lety/J.Lasik>
- [2] Vysoký O. *Lineární spalovací motorgenerátor a jeho řízení*; Výzkumná zpráva, ČVUT-FEL K335/00/198
- [3] BAČA, P. *Studium jednotlivých forem předčasné ztráty kapacity bezúdržbových olověných akumulátorů VRLA*, VUTIUM Brno, 2007, Zkrácená verze habilitační práce, ISSN 1213 - 418X
- [4] Krupka, F , Hammerbauer, J. *Elektronická napájecí a filtrační jednotka řízení elektromotoru* . Czechmont, spol. s r.o. 2006.
- [5] P. Bača, K. Micka, P. Křivík, K. Tonar, P. Tošer, J. Power Sources 196 (2011)
- [6] D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova, J. Power Sources 191 (2009)
- [7] BAGOCKIJ, V.S.; SKUNDIN, A.M. *Elektrochemické zdroje proudu*. Vyd. 1. Praha : SNTL, 1987. 340 s.
- [8] VANĚK, Jiří; KŘIVÍK, Petr; NOVAK, Vítězslav. *Alternativní zdroje energie*. Brno : VUT Brno, 2006. 158 s.
- [9] DLOUHY, Petr; JANÍK, Luděk. *Podpora vodíkových technologií v ČR* [online]. 2007 [cit. 2010-03-28]. Palivové články. Dostupné z WWW: <<http://www.hytep.cz/>>.
- [10] CENEK, M. a kol.: *Akumulátory od principu k praxi*, FCC Public, (2003)
- [11] KOZUMPLÍK, Josef. *Akumulátory vozidel*. Praha : Nadas, 1985
- [12] KUKLA, Martin. *Baterie a akumulátory*. VUT v Brně, 2007. Seminární práce. VUT v Brně.
- [13] SYROVATKO, M. *Navrhování napájecích zdrojů pro elektroniku*. Praha: SNTL, 1977.
- [14] D. A. J. Rand, R. Woods, R.M. Dell, *Batteries for Electric Vehicles*, Research Studies Press, Taunton, UK, 1998
- [15] BENRDT, D., *Maintenance Free Batteries*, 2nd edn., Research Studies Press, Tauton, UK, 1997, ISBN 9780863801983
- [16] L.T. Lam, N. P. Haigh, C.G. Phyland, N.C. Wilson, D.G. Vella, L. H. Vu, D.A. J. Rand, J.E. Manders, C.S. Lakshmi, in : *Proceedings Intelec 98*, presentation 1998

- [17] D.A.J. Rand, R. M. Dell, Batteries for Elektric Vehicles, Research Studies press, 1998
- [18] P. T. Moseley, J. Power sources 95 (2001)
- [19] B. Culpin, D.A.J. Rand, J. Powersources 36 (1991)
- [20] M.Calabek, K. Micka, P. Křivák, K. Tonar, V. Šmarda, J. Power Sources 78 (1999)
- [21] M.Calabek, K. Micka, P. Křivák, P. Bača, K. Tonar, V. Šmarda, J. Power Sources 62 (1996)
- [22] B. Culpin, D. A. J. Rand, , J. Power Sources 36 (1991)
- [23] A. Cooper, P. T. Moseley, J. Power Sources 113 (2003)
- [24] M.Calabek, K. Micka, P. Křivák, P. Bača, K., V. Šmarda, J. Power Sources 67 (1997)
- [25] M.Calabek, K. Micka, P. Křivák, P. Bača, K., L. Šácha, J. Power Sources 85 (2000)
- [26] Krupka, F , Hammerbauer, J. Elektronická napájecí a filtrační jednotka řízení elektromotoru. Czechmont, spol. s r.o. 2006.
- [27] P. Moseley, J. Power Sources 88 (2000)
- [28] J. Mrha, K. Micka, J. Jindra, M. Musilová, J. Power Sources 27 (1989).
- [29] D. Valkovská, M. Dimitrov, T. Todorov, D. Pavlov, Journal of Power Sources 191 (2009)

SEZNAM ZKRATEK

AGM	[Absobred Glass Material]	separátor ze skleněných vláken
DOD	[Depth Of Discharge]	hluboké cyklování
HEV	[Hybrid Electric Vehicle]	hybridní elektrické vozidlo
PCL	[Premature Capacity Loss]	předčasná ztráta kapacity
PSoC	[Partial State of Charge]	režim částečného nabití
VRLA	[Valve Regulated Lead Acid]	akumulátory s regulačním ventilem
HRPSoC	[High Rates Partial State of Charge]	cyklovací režim částečného nabití s vytěžováním vysokými proudy